

2P051

有機薄膜研究用高輝度真空紫外軟 X 線ビームライン BL-13A の建設と性能評価
 (*KEK 物構研) 豊島章雄*, 菊地貴司*, 田中宏和*, 〇間瀬一彦*, 雨宮健太*, 伊藤健二*

【序】 入射スリットレス可変偏角 Monk-Gillieson 型分光器を備えた有機薄膜研究用真空紫外軟 X 線アンジュレータビームライン BL-13A を建設した[1]。主な研究対象は基板上に原子レベルで制御して作製した有機薄膜であり、角度分解紫外光電子分光、高分解能内殻光電子分光、高分解能軟 X 線吸収分光を駆使して、有機薄膜とその界面の構造、電子状態、振電相互作用、ダイナミクス、およびそれらの時間的・空間的変動を精密に研究することを目的とする。

【ビームラインの光学系】 BL13A の光学系の概略を図 1 に示す。アンジュレータ放射光は前置集光鏡 M1 により出射スリット(S)へ集光される。平面鏡 M2 と平面不等刻線間隔平面回折格子 VLSG から構成される分光器によって波長分散され、出射スリット S によって単色化される。

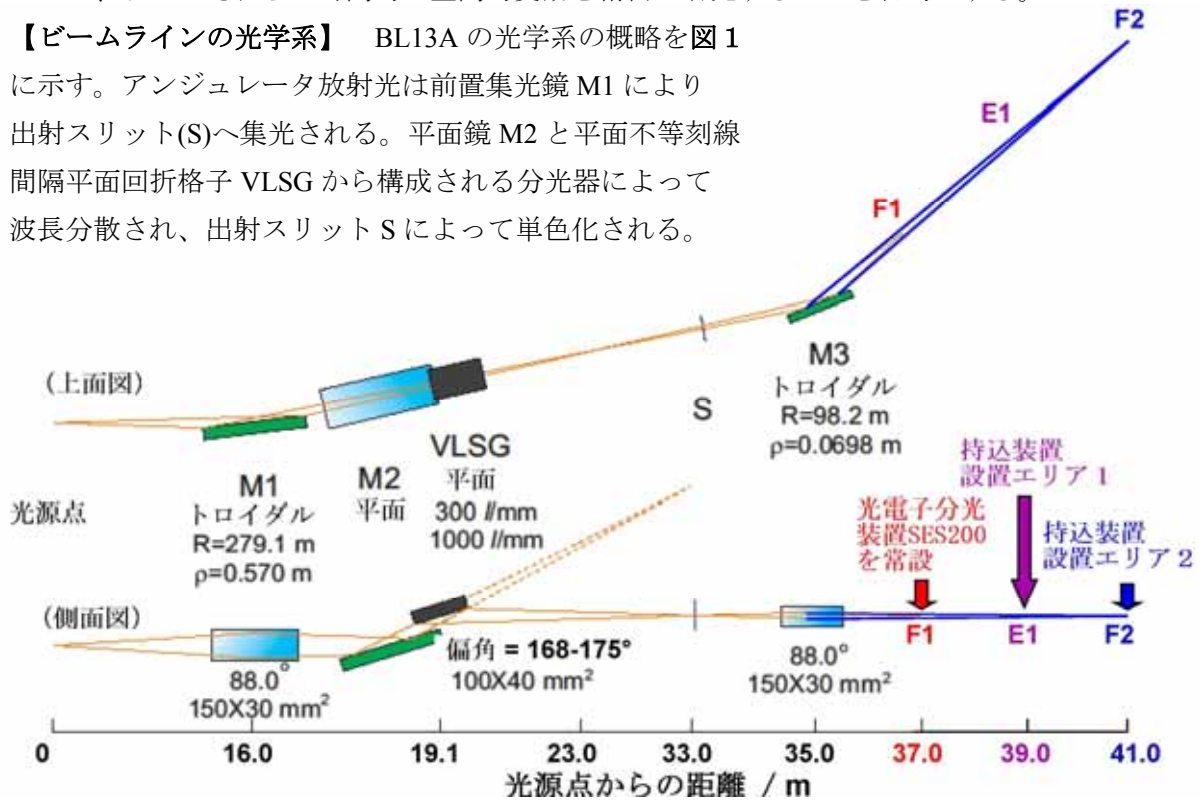


図 1. BL13A の光学系

S を通過した分光光は 2 枚の後置集光鏡 M3 によって第 1 焦点位置 (F1) あるいは第 2 焦点位置 (F2) に集光される。現在、F1 には高分解能光電子分光装置 (Scienta SES200、図 2) が常設されている。F2 および F1 と F2 の中間点には持込み実験装置を設置できる。

後置鏡チャンバの直下流に光強度モニター、フィルター用超高真空槽を設置した。Mg、Al、

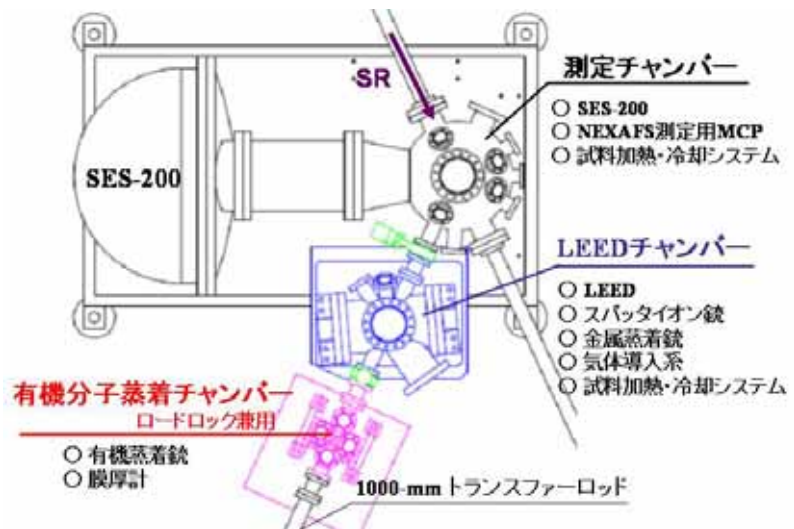


図 2. 光電子分光装置と試料作製用超高真空装置

Si フィルターによりそれぞれ $h\nu = 49, 72, 98$ eV 以上の高次光を除去できる。また金メッシュにより相対的な光強度を、Si ホトダイオードにより絶対的な光強度をそれぞれ測定できる。また、この直下流に設置した放射光エネルギー較正用超高真空槽放射光エネルギー較正用超高真空槽において、 N_2, He, Ne, Ar, Kr, Xe ガスや高配向熱分解黒鉛 (HOPG)、Si(111)の吸収スペクトルを測定することによってエネルギー較正や分解能測定を行なうことができる。

【性能評価】 本ビームラインの性能評価を行なった結果、利用可能なエネルギー範囲は $h\nu = 30 \sim 1,200$ eV (図2)、 $h\nu = 401$ eV における光エネルギー分解能は $E/\Delta E = 10,000$ (図3)、光フラックスは $10^{11} \sim 10^9$ photons s^{-1} 、F2 でのスポットサイズは約 $630 \mu m$ (水平) $\times 120 \mu m$ (垂直)、 $h\nu = 244$ eV での光エネルギーのドリフトは 0.02 eV 以内、炭素K吸収端 ($h\nu = 275 \sim 295$ eV) における光強度の低下は最大 50%程度であった。本ビームラインは2010年1月29日から共同利用用ビームラインとして公開されている。

【謝辞】 BL13A 建設を支援してくださった PF スタッフと BL13A ユーザーに感謝します。

【参考文献】 [1] K. Mase et al., AIP Conf. Proc. **1234**, 703 (2010).

図4. 窒素の K 吸収端 (401 eV) における軟X線吸収スペクトルと Voigt 関数によるフィティング。このデータから、エネルギー分解能 ($E/\Delta E$) を約 10,000 と見積もった。

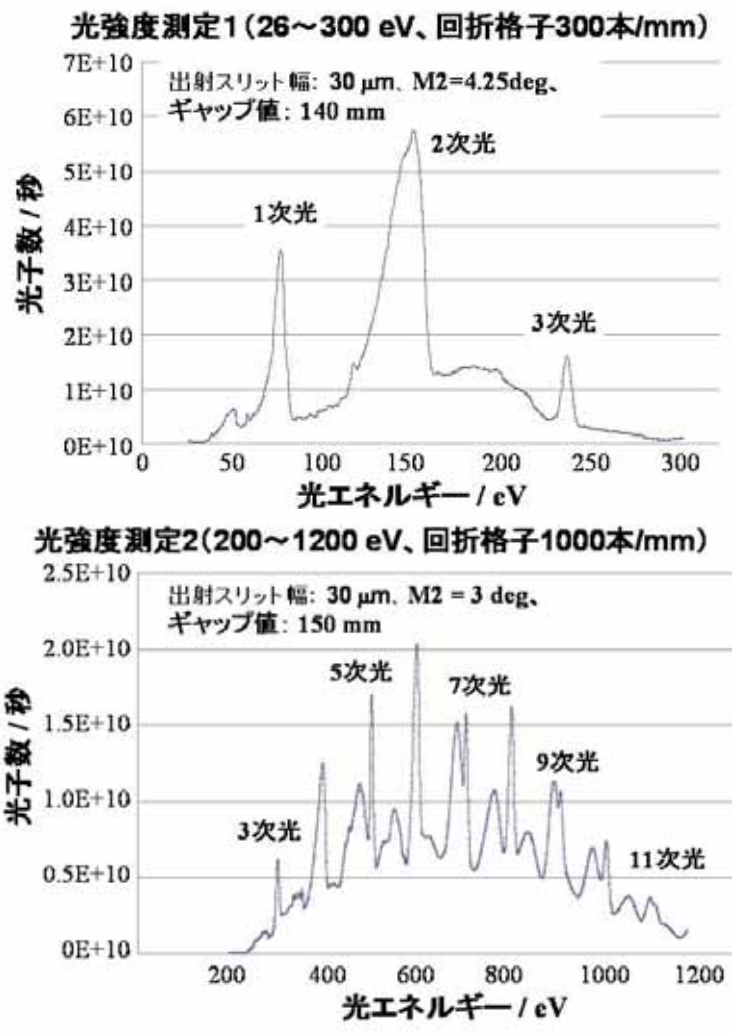
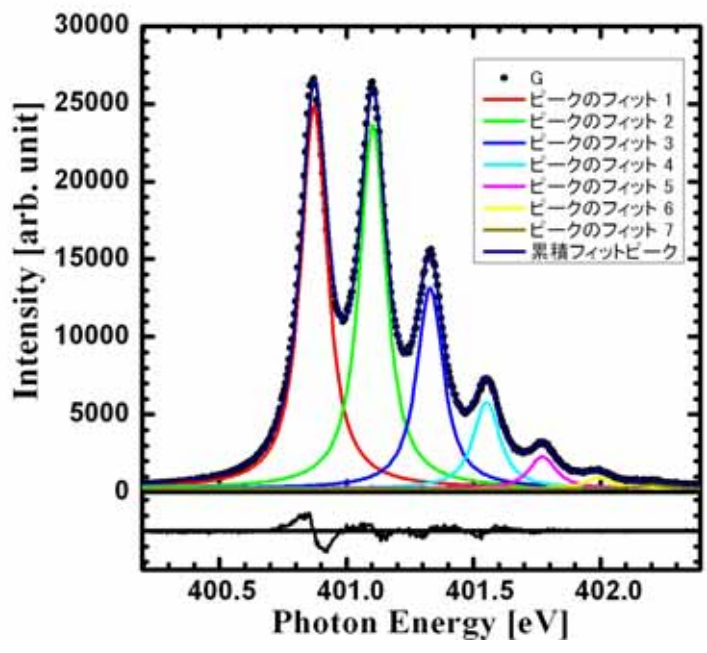


図3. BL13A のアンジュレータースペクトル



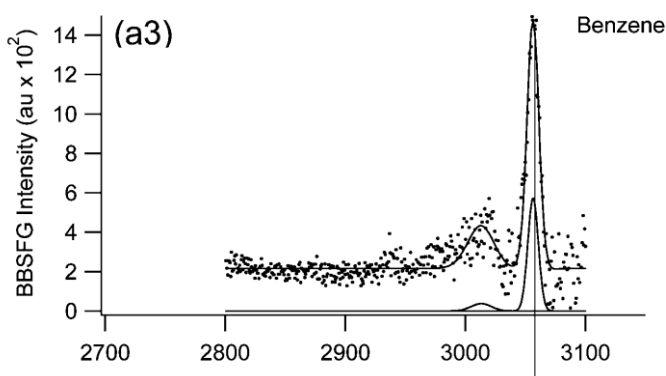
液体ベンゼンの界面における和周波発生機構の解明

(東北大院理) ○川口達也, 石山達也, 森田明弘

【序】

和周波発生(Sum Frequency Generation : SFG)とは周波数 ω_1 , ω_2 の光を系に照射したときにその和の周波数 $\Omega = \omega_1 + \omega_2$ の光が発生する現象である。SFGは反転対称性のない系でのみ生じるため、気液界面や液液界面などの構造を探る強力な手段となっている。

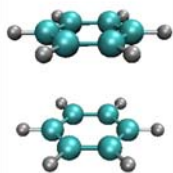
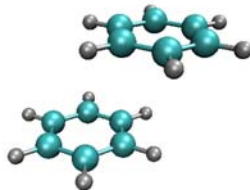
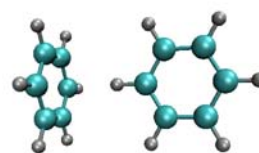
さて、液体ベンゼンの気液界面に対して上記の手段で実験が行われ、図1のように3000~3100 cm^{-1} に強いシグナルが観測された¹。ところで、ベンゼンのような反転中心をもつ分子からなる系に対して理論的にはSFGは発生しないと予想される。したがって、実験結果はこれを覆すものである。本研究では分子動力学シミュレーションによりベンゼンのSFGスペクトルの発生機構を解明する。

図1. ベンゼンの気液界面における SFG スペクトル¹

【分子モデル】

SFGの計算には時々刻々変化する分子の双極子モーメントと分極率が必要になるため、使用する分子モデルは振動および分極を表せるものでなければならない。また、ベンゼンのSFGの発生機構には界面における分子の対称性からのずれが大きく関与していると考えられるため、計算に用いる分子モデルは厳密に D_{6h} 対称性をもつことが望ましい。そこで本研究では群論に基づき振動および分極を表せるベンゼンの分子モデルを構築した。分極を表す手法としてはCharge Response Kernel : CRK²モデルを、また分散力や斥力を表す項としてLennard Jones³ポテンシャルを採用した。Lennard Jonesのパラメーターは密度、蒸発エンタルピーの実験値^{4,5}を再現するように決定した。

モデルの妥当性評価の1つとして、ベンゼン2量体のbinding energyを計算した。ベンゼン2量体の代表的な構造はSandwich構造(図2)やParallel Displaced構造(図3)、T-shaped構造(図4)であり、それぞれのbinding energyの結果は高精度計算^{6,7}の結果と半定量的に一致する。

図2. Sandwich
1.878 kcal/mol図3. Parallel Displaced
2.239 kcal/mol図4. T-shaped
2.241 kcal/mol

【計算】

$33.56 \times 33.56 \times 167.78 \text{ \AA}^3$ のシミュレーションボックスを用い、分子数 256 で 3 次元周期境界条件のもと液体ベンゼンのスラブを形成し、 z 軸に垂直な気液界面を再現する。計算アルゴリズムは Velocity Verlet 法で、時間刻みは 0.544 fs である。

表 1 はこのシミュレーションから得られた蒸発エンタルピーであり、実験値⁴をよく再現している。

表 1. 蒸発エンタルピーの比較

	$\Delta H_{\text{vap}} / \text{kcal mol}^{-1}$
Exp ⁴	8.148
Comp	8.291

図 5 は界面垂直方向に対する密度分布およびベンゼン分子の配向分布である。図 6 は配向分布の定義を表す。まず密度分布を見ると $z = \pm 16.8 \text{ \AA}$ 付近のスラブ両面において界面が形成されていることがわかる。次に配向分布を見るとスラブ内部のバルク領域では分子はランダムな配向をとり $|\cos\theta| \approx 0.5$ であるが、界面付近でもその傾向が残っていることがわかる。

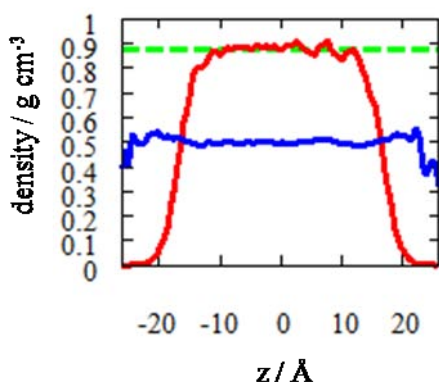


図 5. 密度および配向分布

赤：密度分布 緑：密度の実験値⁵
青：配向分布

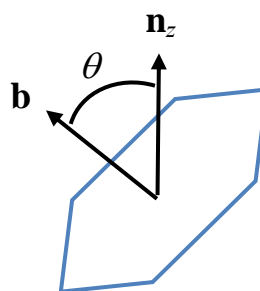


図 6. 配向分布の定義

環に垂直な単位ベクトル \mathbf{b} と z 方向の単位ベクトル \mathbf{n}_z のなす角を θ としたときの $|\cos\theta|$ の平均値

今後シミュレーションによって SFG スペクトルを再現し、その後、表面第一層において各分子の電荷分布、配向分布および基準振動解析を通して界面構造を解析し和周波発生機構を議論する。詳細は当日発表する。

【参考文献】

¹E. L. Hommel and H. C. Allen, *Analyst*, **128**, 750-755, (2003).

²A. Morita and S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4021-4032, (1997).

³W. L. Jorgensen and D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4768-4774, (1990).

⁴NIST Standard Reference Database 69: *NIST Chemistry WebBook*.

⁵*Kagaku Binran*, 4th ed., edited by the Chemical Society of Japan (Maruzen, Tokyo, 1993).

⁶J. G. Hill, J. A. Platts and H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4072-4078, (2006).

⁷T. Janowski, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **447**, 27-32(2007).

2P053

Electrochemical sum frequency generation spectroscopic studies on the interface of room temperature ionic liquid - octathio[8]circulene (sulflower) thin-film

(名大院・理¹, Dept. of Chem. Shanghai Univ.²) ◦Montague Jesse¹, Zhou Wei², 岩橋 崇¹,
藤本 卓也¹, 阿波賀 邦夫¹, 大内 幸雄¹

【序】 Octathio[8]circulene (sulflower), shown in fig. 1, possesses high thermal stability, low solubility in common organic solvents, and redox potentials within the range needed for organic electronic devices. Recently, thin films of sulflower were shown to have organic field-effect transistor (OFET) properties¹ in an electrochemically gated device where low-voltage switching was enabled by the high electrical field present at the double layer of an electrically polarized room temperature ionic liquid (RTIL) interface. In this study, we use infrared-visible sum frequency generation spectroscopy (IV-SFG) to examine an RTIL/sulflower thin-film interface on a polycrystalline platinum electrode within the same range of applied potentials as reported for the electrochemically-gated RTIL-OFET.

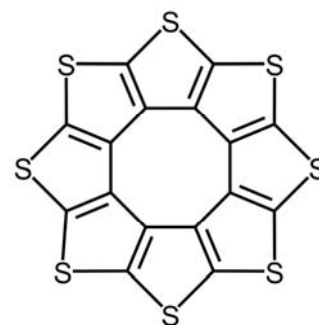


Fig. 1. Sulflower

【実験】 Room-temperature ionic liquids used in this study purchased from from Kanto Chemicals ($H_2O \leq 18$ ppm, halogens < 5 ppm) and used without further purification. Being liquid salts, RTILs consist of a [cation][anion] pair. [bmim] represents the 1-butyl-3-methylimidazolium cation, [TfSA] the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion, and [OTf] the trifluoromethanesulfonate anion. Samples of sulflower used in this study were synthesized by the method used in reference 3. Thin films of sulflower were sublimed onto the polished surface of platinum electrodes under 1×10^{-4} Pa at a rate of $1-3$ nm min^{-1} inside an ULVAC VTR-300M evaporation system to a nominal thickness of 50 nm as determined by QCM.

Our (sealed) three-electrode electrochemical SFG (EC-SFG) cell uses a $\phi 10 \times 5$ mm polycrystalline Pt disc working electrode, a coiled Pt wire counter electrode, and a Ag/Ag⁺ type reference electrode (0.1 M AgOTf in [bmim][OTf]). The cell design allows the surface of the working electrode to be pressed tightly against a BaF₂ window, through which SFG measurements can be taken. An HZ-5000 Automatic Polarization System (Hokuto Denko) was used for both control and measurement of the applied potentials.

A mode-locked ps Nd:YAG laser (EKSPLA, 10 Hz, 25 ps) with a difference frequency generation (DFG) unit was used to generate a visible (532 nm) and a tunable 2.5 – 10 μ m infrared beam. Visible and infrared beams are overlapped spatially and temporally on the electrode surface to generate a sum-

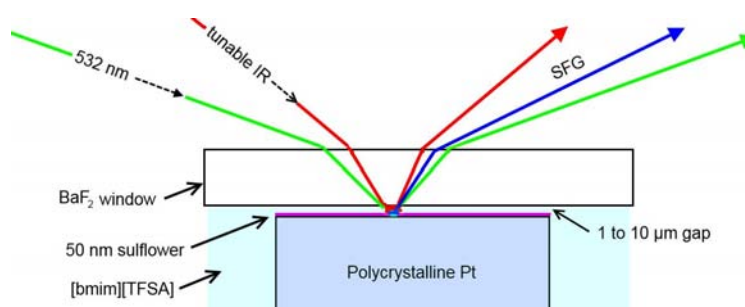


Fig. 2 Schematic of electrochemical cell and SFG geometry

frequency beam of $\omega_{SFG} = \omega_{IR} + \omega_{VIS}$. SFG measurements were performed at 20 °C with ssp (denoting the s-polarized sum-frequency, s-polarized visible, and p-polarized infrared beams,

respectively) and ppp polarization combinations. All SFG spectra were obtained at a quasi-equilibrium condition, which was confirmed by monitoring the sum-frequency signal intensity during the 1 mV s^{-1} potential change and for 15 minutes after each potential step.

Gaussian 03 was used for all the density functional theory (DFT) calculations, which were done at the B3P86/UB3P86 level of theory using the 6-31G(d,p) basis set. Optimization and frequency analysis were done for the neutral, monocation (singlet), and dication (triplet) forms of sulflower.

【結果と考察】

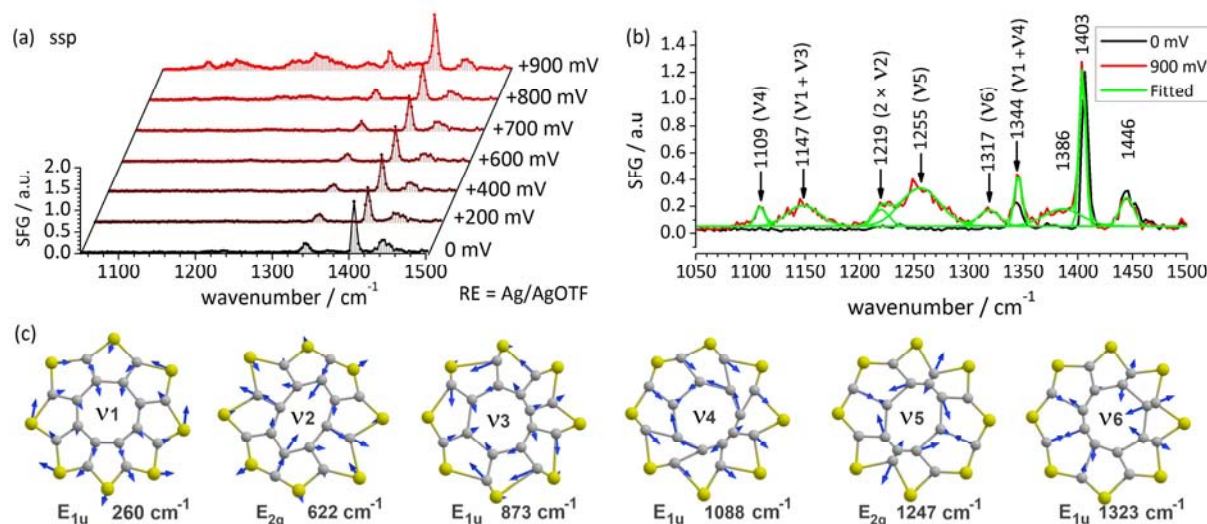


Fig. 3 (a) ssp SFG spectra of [bmim][TfSA]-sulflower -Pt interface at stepped potentials. (b) Gaussian fitting of +900 mV SFG emission (c) double-length eigenvectors, symmetry species, wavenumber of dication vibrational modes

The trend in SFG emission in the ssp polarization combination is shown in fig. 3a. From 0 mV to +700 mV we only observed 3 peaks. We interpret these as belonging to the neutral species of sulflower. Spectra obtained in the ppp combination were similar. At a threshold voltage in the range of +700 to +800 mV additional peaks appear, and these continued to gain intensity until +900 mV. In terms of the OFET device described by Fujimoto et al.¹, this threshold voltage corresponds to the gate potential where an approximately 25% rise in current was observed.

SFG is based on a second-order nonlinear optical process which can only occur when the q^{th} vibrational mode is both IR and Raman active. We performed density functional analysis and obtained the normal mode frequencies, IR intensities, and Raman scattering activities of the neutral (singlet), monocation (doublet), and dication (triplet) forms of sulflower. Only the triplet dication possessed vibrational modes with both significant IR and Raman activity. Eigenvector images were generated in Chemcraft, allowing the symmetry species of each vibrational mode to be identified within the D_{8h} character table. Our peak assignments are shown in figs. 3b and 3c.

The study published by Bukalov et al.² in which peak assignments for experimental IR and Raman spectra were made, was helpful in our assignment of the SFG peak at 1219 cm^{-1} to an overtone of an E_{2g} vibration. We noted that the neutral form has an E_{2g} Raman peak 616 cm^{-1} . A slight blueshift of this vibration would allow it to match $1219 \div 2 = 609.5 \text{ cm}^{-1}$.

【文献】

- [1] T. Fujimoto, M.M. Matsushita, K. Awaga, *Chem. Phys. Lett.* 483 (2009) 81–83
- [2] S.S. Bukalov et al. *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 10949–10961
- [3] K. Y. Chernichenko et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7367 -7370

銅フタロシアニン薄膜の振動電子二重共鳴 SFG 分光

(広島大院・理¹, コニカミノルタテクノロジーセンター(株)²)○西田祐¹・西川雄司²・石橋孝章¹

【序】

銅フタロシアニン(CuPc)(図1)は有機発光ダイオード(OLED)などの分子素子の材料であり、OLED としては CuPc をホール注入層、NPD(図 2)をホール輸送層として利用される。それらの薄膜界面での分子構造はホールの受け渡し効率などに密接に関係しているため重要である。そこで本研究では界面選択的な振動 SFG 分光を、CuPc 薄膜と NPD 積層 CuPc 薄膜の系に適用することを試みた。振動 SFG 分光は、紫外または可視プローブと赤外プローブを試料に照射して、発生する和周波信号光を検出する振動分光である。二次の非線形光学効果に基づく現象なので、反転対称性を持つ分子やバルク層では禁制となる。CuPc は D_{4h} 対称性で反転対称性があり、また結晶構造としても対称性を持つため[1]振動 SFG 禁制であるが、薄膜界面付近では対称性が破れ SFG 活性になる可能性がある。

SFG 測定は、発生する和周波の波長が CuPc と電子共鳴する条件下で行う、振動電子二重共鳴 SFG を適用した。測定対象となる分子の電子共鳴を利用することで、分子選択性が向上し、高感度化した測定を行うことができる。

【実験】

使用した SFG 分光装置は、マルチプレックス方式のものであり[2]、基本となるレーザーシステムは繰り返し周波数 1kHz、発振波長 800 nm、パルス幅 110 fs、パルスエネルギー 3.5 mJ である。この出力を波長変換して広帯域赤外プローブと狭帯域可視プローブを得た。可視プローブ 687 nm、赤外プローブ $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ で発生する和周波が 624 nm 付近となる CuPc について二重共鳴の条件下(図 3)で、500 nm 酸化膜付 Si 基板に真空蒸着させた CuPc 薄膜と NPD 積層 CuPc 薄膜を測定した。試料に照射するパワーは、赤外プローブが $2\text{ }\mu\text{J}$ 、可視プローブが $0.1\text{ }\mu\text{J}$ である。

【結果と考察】

CuPc 薄膜の膜厚が 20, 60, 120, 150, 200, 300 nm の試料を測定したところ、反転対称性を持つ CuPc から強い SFG 信号を得ることができた。偏光条件は SSP 偏光で測定した(順に、SFG 信号光:S 偏光、可視プローブ:S 偏光、赤外プローブ:P 偏光)。膜厚が異なる試料のスペクトルを振動バンドの波数と減衰定数が各膜厚で共通の値をもつように式(1)を用いてフィッティングを行った。

$$I_{SFG} = (b_0 + b_1\omega_{IR}) \left| \chi_{NR} + \sum_{r=1}^5 \frac{A_r e^{i\theta_r}}{\omega_{IR} - \Omega_r + i\Gamma_r} \right|^2 \quad (1)$$

ここで A_r は振動バンド振幅、 Γ_r は減衰定数、 Ω_r は共鳴振動数である。さらに空気側と基板側の界面が

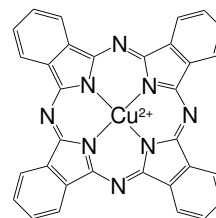


図1 銅フタロシアニン(CuPc)

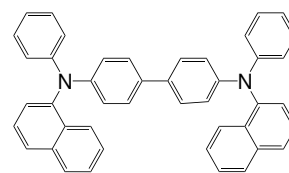
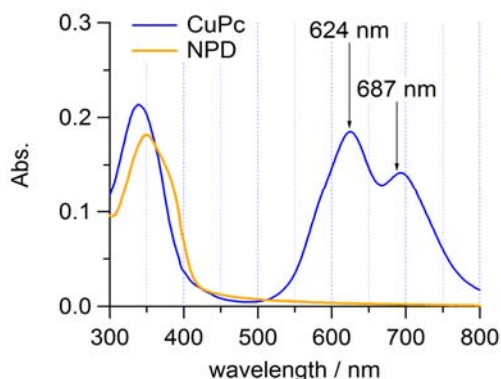


図2 NPD

図3 CuPc と NPD の電子吸収スペクトル
熔融石英基板上 CuPc(膜厚 20 nm)、
NPD(膜厚 20 nm)

ら発生する SFG 信号に影響を与えるフレネル係数 (式 2)をそれぞれ計算し、それらの干渉の効果を考慮に入れた上で、フィッティングによって得られた振動バンド振幅と比較した(図 5)。

$$\chi_{eff,ssp}^{(2)} = L_{yy}(\omega_{SF})L_{yy}(\omega_{VIS})L_{zz}(\omega_{IR})\sin\theta_{IR}\chi_{yyz}$$

$$F_{yyz} = L_{yy}(\omega_{SF})L_{yy}(\omega_{VIS})L_{zz}(\omega_{IR})\sin\theta_{IR} \quad (2)$$

1452, 1413 cm^{-1} バンドについて、特に膜厚が厚い試料では、振動バンド振幅は空気側界面のフレネル係数の膜厚変化に似た変化をしていることから、空気側からの SFG 信号が主に測定されていると考えられる。1520, 1500, 1470 cm^{-1} バンドについて、膜厚が厚い試料で振動バンドが検出されなくなっているのは、振動非共鳴の信号が強くノイズレベルが高くなり、フィッティングできなくなっているためであると考えている。全ての振動バンドについて、膜厚が薄いときに振動バンド振幅の変化が、フレネル係数の変化と一致していないのは、両界面からの信号が干渉しているためであると考えられる。

CuPc のみの試料で空気側の界面から信号が検出されているならば、CuPc 層の上に NPD を積層すれば CuPc の振動スペクトルに変化が見られる可能性がある。NPD(膜厚 20 nm)を積層した CuPc(膜厚 20 nm)の試料について、PPP 偏光で測定し、比較のために NPD(膜厚 20 nm)のみ CuPc(膜厚 20 nm)のみの試料のスペクトルも測定した(図 6)。NPD の信号は CuPc の信号よりも圧倒的に弱い、NPD を積層した CuPc の振動スペクトルは CuPc のみの振動スペクトルと比べると変化が見られているため、NPD と CuPc の界面からの信号が検出されていると考えられる。

CuPc 薄膜の膜厚依存性と NPD 積層試料については、基板側でない界面が測定されていることで一貫性のある結果が示唆された。

【参考文献】

- [1] T. Kambayashi, et al.: *CRYSTAL GROWTH & DESIGN*, **5** (2005) 143-146.
- [2] T. Maeda and T. Ishibashi: *Appl Spec*, **61** (2007) 459-464.

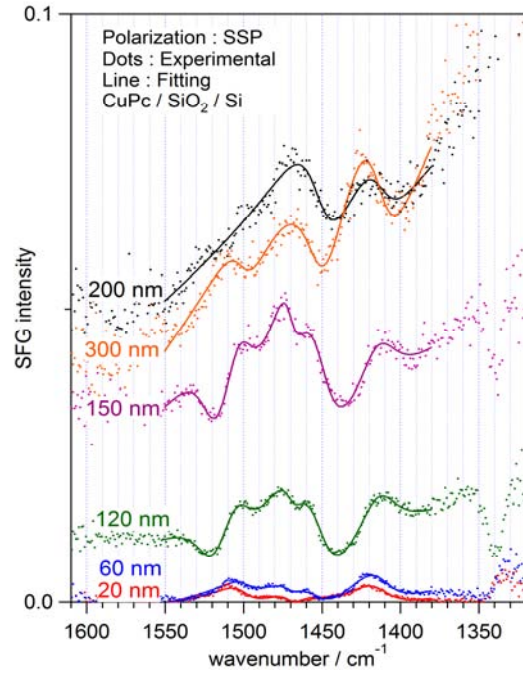


図 4 CuPc 薄膜(20~300 nm) の SFG スペクトル

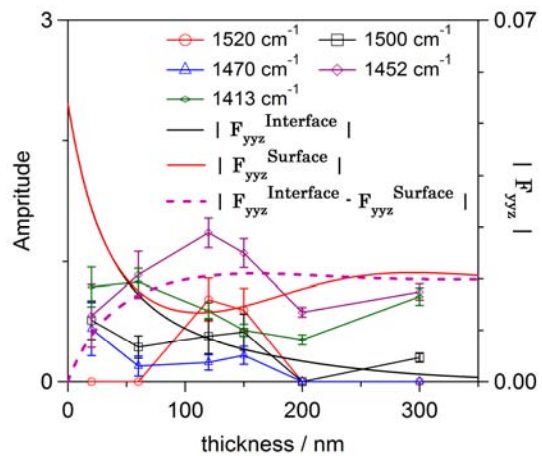


図 5 CuPc 薄膜(20~300 nm)の SFG スペクトルの振動バンド振幅とフレネル係数の膜厚依存性

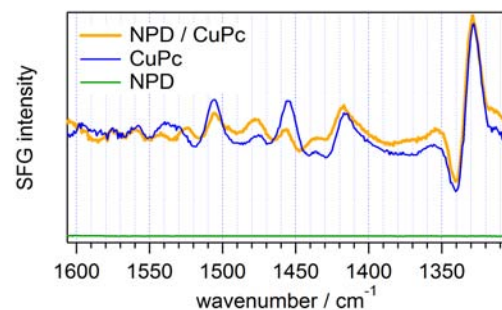


図 6 NPD(20 nm)積層 CuPc(20 nm)、CuPc(20 nm)、NPD(20 nm)の SFG スペクトル

ラマン散乱による N719 色素の酸化チタン表面上における分子運動性の調査

(静大院・工) ○周藤要、昆野昭則、杉田篤史

序

色素増感太陽電池は次世代の環境への負荷の少ないクリーンな太陽光発電システムとして注目されている。色素増感太陽電池の基本構造は、有機色素が多孔質性酸化チタン表面に吸着した複合体であり、その基本的な動作原理は色素により吸収された光エネルギーが酸化チタンへと移動することによるものと考えられている。そのため有機色素分子の酸化チタン多孔膜への吸着挙動がエネルギー変換効率に大きな影響を与えている。理想的には、酸化チタン表面上を有機色素分子が単分子膜を形成し、くまなく吸着している状態を形成することであるが、どのように吸着されているかについてはまだ明確にされていない。本研究ではこの目的を解決するために、有機色素分子の吸着した酸化チタン多孔質の共鳴ラマン散乱スペクトルを調査する。

実験

増感用色素分子としてルテニウム錯体の 1 種である Di-tetrabutylammonium cis-bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) (N719) を使用した。多孔質酸化チタンとの複合化は次の手順により行った。まず、ガラス板にペースト状の酸化チタンをコートして加熱乾燥させる。続いて、その基板をエタノール溶媒の色素溶液に浸すことで色素吸着させる。基板を色素溶液に浸す時間を調整することで酸化チタン上に吸着する色素量を調整した。発振波長 514.5 nm の Ar⁺レーザーを励起源として試料に照射し、ラマン散乱光を分光器により波長分解し、CCDカメラにて検出した。

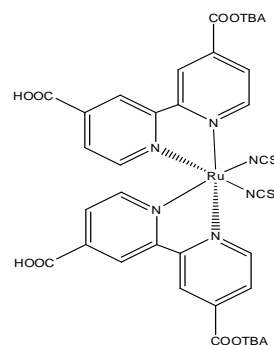


図 1. N719 の構造式 (TBA=(C₄H₉)₄N)

結果と考察

図 2 は各吸着時間での酸化チタン上の N719 のラマンスペクトルを示す。いずれのスペクトルも最も強度の大きい 1550 cm⁻¹の信号で規格化させた。

表 1 は、N719 の各ラマンスペクトルに帰属する振動の型を示す[1]。それぞれのピークを各々の振動の型に帰属すると、1040 cm⁻¹のピークはビピリジル部分の環伸縮、1300 cm⁻¹付近のピークはビピリジル部分の環間の

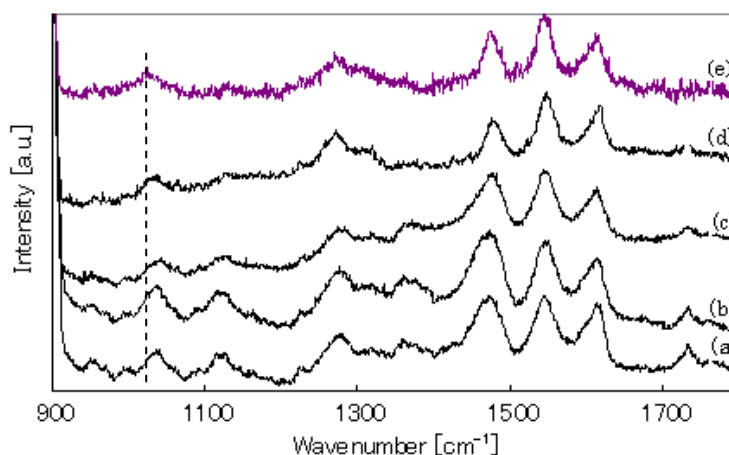


図 2. 様々な吸着時間の TiO₂ 上の N719 のラマン散乱スペクトル; 色素吸着時間は(a)1 分、(b)5 分、(c)10 分、(d)120 分である。比較のために(e)粉末状態の N719 のラマン散乱スペクトルを示す。

C-C伸縮及びカルボキシル基のC-O伸縮、 1480 cm^{-1} 、 1550 cm^{-1} 及び 1620 cm^{-1} のピークはピピリジル部分のC=C伸縮であると考えられる。図3、4は吸着時間に対する 1140 cm^{-1} 、 1740 cm^{-1} のそれぞれのラマン散乱信号強度の時間変化を示す。いずれも最も強度の大きな 1550 cm^{-1} の信号強度で規格している。この2つの信号は吸着時間とともに減少した。 1140 cm^{-1} の信号はTBAに由来しているものであり、この信号が減少することはTBA部分が解離したことによるのであろう。測定データ点数が現在のところ十分ではないが、この結果よりTBAの解離は数十分で完了している。 1740 cm^{-1} の信号はカルボキシル基のC=O結合によるものであり、この信号の減少時間は 1140 cm^{-1} の信号の減少時間とほぼ一致している。この結果はTBAが解離し、カルボキシル基がカルボキシラート結合へと変化したことによるものであろう。 1360 cm^{-1} の信号はTBA中のC-H結合によるものであろう。この信号も 1140 cm^{-1} や 1740 cm^{-1} の信号と同様に、10分程度で消えている。これはTBAの解離過程を反映していると考えたと上述の解釈と矛盾しない。

ピピリジル環のラマン信号については次の2点が観測される。 1040 cm^{-1} 付近のラマン振動周波数ピークの吸着時間変化について、酸化チタン上のN719のピークはN719粉末のスペクトルと比べて低

周波数化した。また、 1480 cm^{-1} のラマン散乱信号強度が減少した。これらは、 TiO_2 と直接吸着しない部位であるが、吸着によって共役構造が変化したことによるものである。

上述の結果よりN719色素の吸着過程は次のように起こるものと考えられる。吸着開始初期はTBAが解離せずに TiO_2 表面に吸着した準安定状態で吸着する。続いてTBAが解離して2つの酸素原子を使った架橋型の吸着が起きる。吸着量に応じてどのように吸着しているのか判断ができ、色素-酸化チタン界面の観察によって色素吸着の制御が可能であると考えられる。

参考文献

[1]C.Perez Leon,L.Kador,B.Peng,and M.Thekkat, J.Phys.Chem.B,vol.109,pp.5783-5789 (2005)

表 1. N719 色素の代表的ラマン線とその帰属

波数 [cm^{-1}]	振動の型
1040	bpy: 環の呼吸伸縮
1140	COO-TBA: $\nu(\text{C-N})$
1270	カルボキシル基: $\nu(\text{C-O})$
1360	$\nu(\text{C-H})$
1480	bpy: $\nu(\text{C=N})$
1550	bpy: $\nu(\text{C=C})$
1620	
1740	カルボキシル基: $\nu(\text{C=O})$

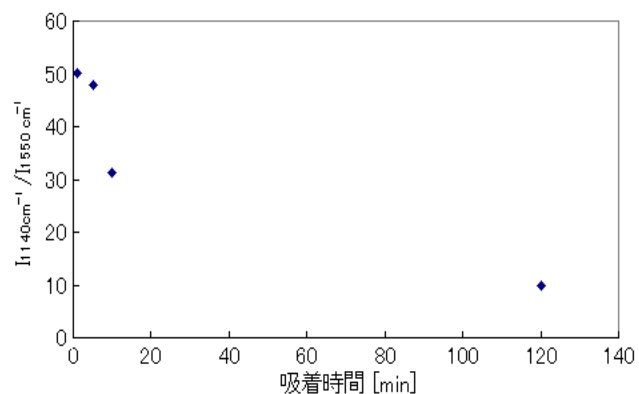


図 3. 1140 cm^{-1} のラマン散乱信号強度の時間変化

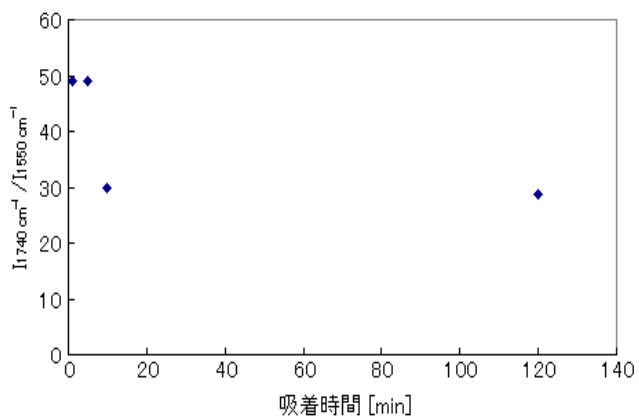


図 4. 1740 cm^{-1} のラマン散乱信号強度の時間変化

2P056

オージェ電子-光電子コインシデンス分光法による Si(111)-7×7 清浄表面の表面サイトを選択した局所価電子状態の研究

(愛媛大院・理工¹, KEK-PF²) ○垣内 拓大¹, 田原 雅士¹, 長岡 伸一¹, 間瀬 一彦²

【序】 Si(111)-7×7 清浄表面構造の単位胞は、12 個の adatom、6 個の rest atom、9 個の dimer、1 個の corner hole、一対の stacking-faulted / unfaulted triangle によって構成されている¹⁾ (図 1 参照)。Si(111)-7×7 清浄表面の高エネルギー分解能光電子スペクトル (PES) の研究では、これらの表面サイトに対応する幾つかの Si 2p 内殻ピークが観測されており、それぞれの帰属が議論されている²⁻⁴⁾。我々は、特定の表面サイトから放出されたオージェ電子に由来する光電子を測定できる光電子-オージェ電子コインシデンス分光法 (Photoelectron Auger-electron coincidence spectroscopy: PEACS) を用いて、最表面敏感で特定の価電子帯に対応する Si 2p PES の測定を行い、Si 2p 内殻ピークの帰属を検討した。

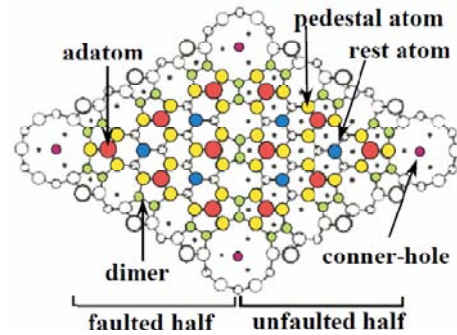


図 1. Si(111)-7×7 清浄表面。

【実験】 実験は、KEK Photon Factory の BL-1C あるいは 12A を使用し、超高真空槽内 (到達圧力: $1.3\sim 2.0 \times 10^{-8}$ Pa) に、オリジナルの電子-電子-イオンコインシデンス (EEICO) 分光装置⁵⁾を取り付けて行った。本装置は、同軸対象鏡型電子エネルギー分析器 (ASMA) とダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器 (DP-CMA) 等から構成されている⁵⁾。

Si(111)7×7 清浄表面は、 3×10^{-7} Pa 以下で Si 単結晶ウェハを $\sim 1200^\circ\text{C}$ まで加熱、その後室温までゆっくりと冷却することで作製し、低速電子線回折 (LEED) で 7×7 表面再構成を確認した。長時間の PEACS 測定前後で試料表面の構造は変化しなかった。放射光 (SR) は、表面法線方向 84° より入射し、光エネルギー ($h\nu$) は 130 eV に設定した。

EEICO 分光装置を用いた Si(111)-7×7 清浄表面の Si 2p 光電子-Si L₂₃VV オージェ電子コインシデンススペクトル (Si-2p-Si-L₂₃VV PEACS) は、EEICO 分光装置の DP-CMA で検出した Si L₂₃VV オージェ電子をマルチチャンネルスケラー (MCS) のトリガーシグナルとし、ASMA で検出した Si 2p 光電子を MCS の入力シグナルとして測定した。

【結果と考察】 図 2 は、DP-CMA で測定した Si(111)-7×7 清浄表面の Si L₂₃VV オージェ電子スペクトル (AES) である。挿入図は、文献 2) より抜粋した Si(111)-7×7 清浄表面の紫外光電子スペクトル (UPS) である。S₁、S₂、および S₃ の特徴的なピークは、それぞれ低い結合エネルギー準位から順に adatom、rest atom、および pedestal atoms (adatom に結合した Si 原子) サイトから放出された光電子と帰属されている²⁾。一般的に低い結合エネルギー準位から放出されるオージェ電子は高運動エネルギー側に分布することが知られている。そこで、図 2 中のバルクの Si L₂₃VV AES のピークを基準とした相対的運動エネルギースケール (Relative kinetic energy: ΔKE) で (a) +1.1 eV および (b) +4.8 eV のオージェ電子をトリガーシグナルとして Si-2p-Si-L₂₃VV PEACS を測定した。その結果、前者 (図 3、+1.1

eV) は、Si 2p PES のバルクサイトの Si 2p_{3/2} サイトを基準とした相対的結合エネルギースケール (Relative binding energy: ΔBE) の低い ΔBE 側のピークが強く表れ、後者 (図 4) は高い側のピーク強度が強くなった。そして、これらの Si-2p-Si-L₂₃VV PEACS の成分分離を行い (図 2、3 参照)、通常の Si 2p PES の成分分離の結果 (図 5) と比較したところ、 $\Delta KE = +1.1$ eV のオージェ電子をトリガーシグナルとして測定した Si-2p-Si L₂₃VV PEACS は、rest atom サイトのピーク面積が~5 %から~12 %まで増大していた。一方、 $\Delta KE = +4.8$ eV のオージェ電子をトリガーシグナルとして測定した Si-2p-Si L₂₃VV PEACS は、adatom サイトのピーク面積が~8 %から~30 %まで増大していた。この結果は、Si(111)-7×7 清浄表面の Si 2p PES のピーク帰属は、Karlsson らの報告²⁾による低い ΔBE 側から順に rest atom、dimer、bulk、pedestal atom、adatom と帰属するのが最も信頼できることを示している。

当日は、その他の Si-2p-Si L₂₃VV PEACS の測定結果と特定表面サイトから放出された Si-2p 光電子をトリガーシグナルとして同時に測定した Si L₂₃VV AES (Si-L₂₃VV-Si-2p APECS) の結果を含めて詳細に報告する。

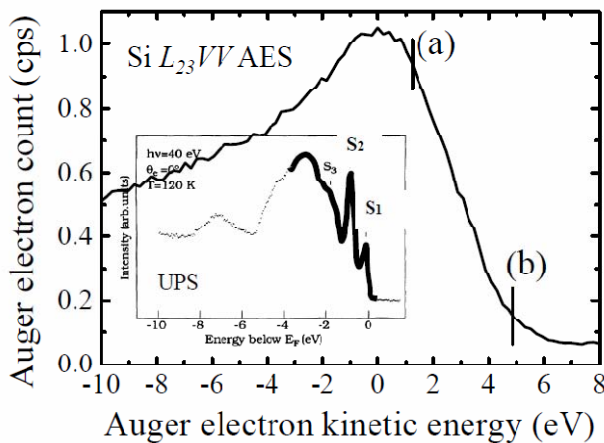


図 2. Si(111)-7×7 清浄表面の Si L₂₃VVAES。挿入図は、同試料の UPS (2) より引用。

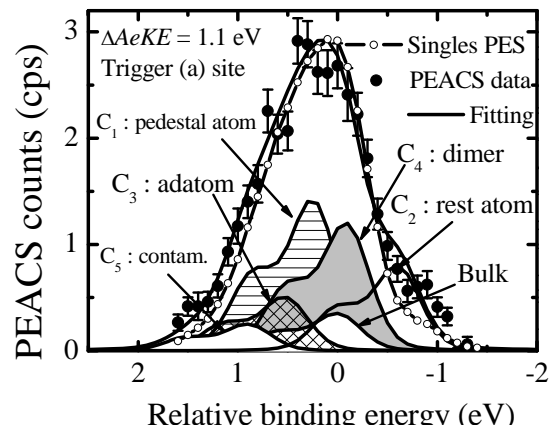


図 3. Si(111)-7×7 清浄表面の Si-2p-Si L₂₃VV PEACS (ΔKE of trigger signal = +1.1 eV)。

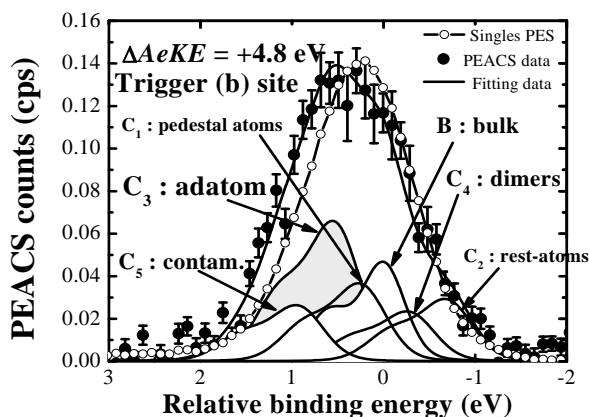


図 4. Si(111)-7×7 清浄表面の Si-2p-Si L₂₃VV PEACS。 (ΔKE of trigger signal = +4.8 eV)

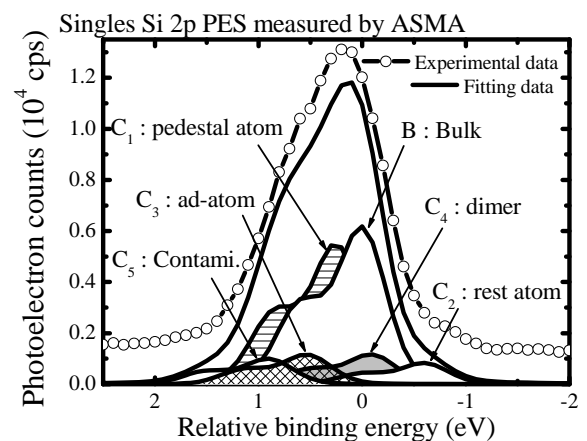


図 5. Si(111)-7×7 清浄表面の Si 2p PES。

【参考文献】 1) K. Takayanagi *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1502 (1985). 2) C. J. Karlsson *et al.*, Phys. Rev. B **50**, R5767 (1994). 3) J. A. Carlisle *et al.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 2955 (1993). 4) J. J. Paggel *et al.* Pys. Rev. B **50**, 18686 (1994). 5) T. Kakiuchi *et al.*, J. Vac. Soc. Jpn. **51**, 749 (2008).

2P057

同位体置換中性子回折およびEPSRモデリングによる

MCM多孔性シリカ中の水の構造

(福岡大理, 岡山理大理*, ラザフォード・アップルトン研究所**) ○吉田亨次・山口敏男・
橘高茂治*・Tompson Helen**

【序】

ナノスケール空間に閉じ込められた液体は、バルクとは物理的・化学的性質が異なっている。身近にありふれた液体である水もその例に洩れず、細孔サイズが $\sim 20 \text{ \AA}$ 以下の細孔中では結晶化(氷の均一核形成)は起こらず、生体内の不凍水のモデルとして研究されている。また、イオンを輸送する膜透過蛋白質などの **Biological Pore** 内の水の挙動を理解するための重要なモデル系として注目されてきた。これまでに、活性炭やバイコールガラスを初めとする、多孔性材料に吸着された液体の性質が数多く調べられており、液体クロマトグラフィーに代表される分離・精製技術の向上、電極界面での反応、ナノワイヤー合成などのための基礎情報を提供している。近年、ミセルをテンプレートとした、細孔サイズや細孔の方向がそろった **MCM-41** などの多孔性材料が開発され、実験結果と計算機実験との厳密な比較が可能になってきている。

中性子回折実験はX線回折実験と異なり水素原子の位置を特定でき、試料の同位体置換を行うことにより、原子対の相関を選択的に取り出すことが可能であるなど利点は多い。一方、回折実験から得られた原子対相関関数(**pcf**)は一次元に投影されたものであり、計算機実験から得られる情報と一対一では対応していない。そこで、より詳細な構造情報を得るためには逆モンテカルロ(**MC**)シミュレーションや **EPSR** モデリングなどの計算機を利用した手法と組み合わせる必要がある。**EPSR** モデリングは、**MC** シミュレーションで使用される原子間ポテンシャルを実験で得られた構造関数を再現するように補正を加える手法である。本研究では、**MCM-41 C10 (20.4 \AA)** 中に閉じ込められた水の液体構造を中性子同位体置換法と **EPSR** モデリングを組み合わせた手法で解析した。

【実験】

MCM-41 は改良 **Beck** 法によって合成し、相対蒸気圧 $P/P_0 = 0.55$ で水の吸着を行い、毛管凝縮状態(細孔中全体に水が満たされた状態)を実現させた。吸着させた水は、軽水、重水、軽水と重水の 1:1 の混合物である。**MCM-41** はチタンとジルコニウムの合金の長方形のセルに封入した。中性子回折実験はラザフォード・アップルトン研究所に設置されている **SANDALS** 分光器を使用した。測定温度は **298 K** と **173 K** である。吸収補正、多重散乱補正ならびに自己散乱補正は同装置グループが開発した **GU DRUN** プログラムを使用した。また、試料中の散乱体の数密度は **MCM** 試料の充填率から見かけの密度を算出し、さらに自己散乱による散乱断面積の理論値を用い補正を行った。このようにして得られた構造因子に **EPSR** モデリングを適用した。バルクの **SiO₂** のモデル(セル一辺の長さは **39 \AA**)に **20.4 \AA** の円筒状に空隙を作成し、その中に **298 K** におけるバルクの水分子を導入したものを計算モデルとした。**Si** 原子の原子数は **1331**、**O** 原子は **2662**、水

分子の分子数は 453 である。初期ポテンシャルはバイコールガラス中の細孔水の構造解析と同じものを用いた[1]。

【結果および考察】

構造因子について、EPSR 計算の結果と実験値と比較したところ、298 K と 178 K の温度ともに良好な一致が見られた。図 1 に、細孔の中心からの距離に対する細孔水の分布関数を示した。細孔の壁付近では、298 K、178 K とともにピークが見られ、温度によらず水分子は細孔の壁と強く相互作用していると考えられる。一方、細孔中心部では、178 K では 298 K に比べ明確なピークが現れた。細孔水では 178 K においても氷形成が生じないのであるが、低温では水の構造性が増しているようである。細孔中心部の水の pcf について、298 K の細孔水はバルク水の結果と比較的よく似ているが、178 K の細孔水では、各 pcf の第 1 ピーク（隣接分子との相互作用を示す）が大きく増加し、水素結合が発達していることが分かった。さらに、O-O の 4.4Å のピーク、O-H の 5Å 付近のピーク、H-H の 4.5Å 付近のショルダーが増加し、水の正四面体類似構造（氷類似構造）が発達していることを示している。図 2 の水分子同士の間隔分布関数についても、178 K では、第二配位圏における水分子の分布が秩序化し、正四面体類似構造が発達していることを示している。細孔中の水では氷の均一核形成が起らないにもかかわらず、低温では正四面体類似構造が発達していることが示された。細孔水の fragile-strong 転移[2]との関連が示唆される。

[1] H. Thompson, et al., J. Phys. Chem. B **111**, 5610 (2007).

[2] A. Faraone, et al., J. Chem. Phys. **121**, 10843 (2004).

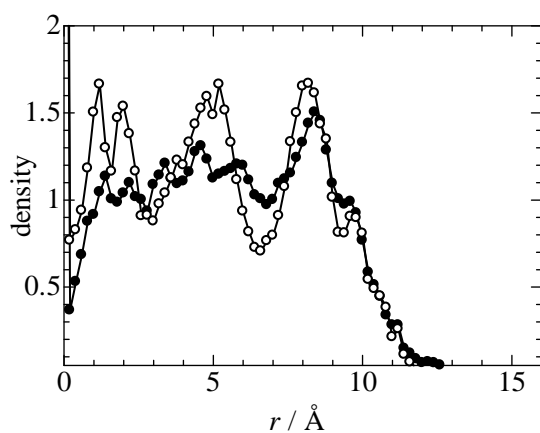


図 1. 細孔水の分布関数。横軸は細孔の中心からの距離を示す。○: 178K、●: 298K。

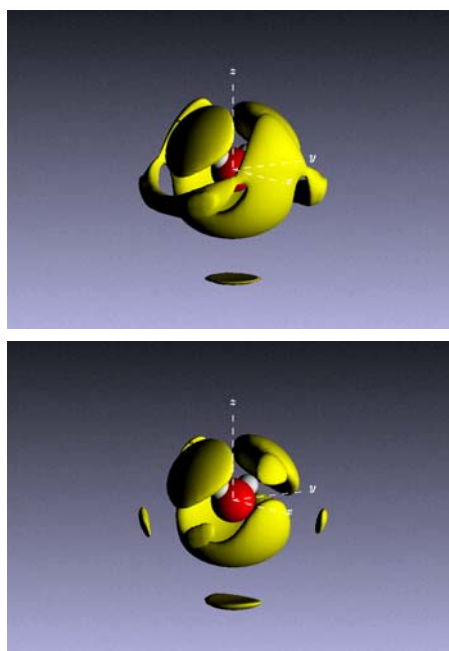


図 2. 水分子の酸素原子を中心に置いた時の周りの水分子の空間分布関数。
上: 298 K、下: 178 K。

水素終端 Si(100)表面上における単分子列の電子状態

(東大院・新領域¹, 理研²) ○鎌倉 真一^{1,2}, Hossain Md. Zakir², 加藤 浩之², 川合 眞紀^{1,2}

【序】

単分子デバイスの実現に向けて、シリコン基板上での導電性ナノワイヤーの作製は重要である。我々は、水素終端 Si(100)表面上において、ラジカル連鎖反応(Figure 1)により自己組織化的に作製される 1 次元有機単分子列の導電性に関し研究を進めてきた。先に報告されたスチレン[1] やベンゾフェノン[2] などの単分子列は、フェニル基が π スタッキングした構造を取ることから、導電性を示す可能性が指摘されていた。

導電性ナノワイヤー実現のためには、より π 共役性の強い分子で単分子列を形成する必要がある(Figure 2-1) [3]。また、単分子列とシリコン基板との相互作用および 構成分子間の相互作用を明らかにしなければならない (Figure 2-2 および 2-3)。

そこで我々は、ベンゾフェノンに比べ、より π 共役性が強いと考えられる 9-フルオレノンを用いて単分子列の形成を試みた。シリコン基板および単分子列の表面形態は、走査トンネル顕微鏡(Omicron VT-STM)で観察した。ベンゾフェノン単分子列および 9-フルオレノン単分子列の電子状態は、紫外光電子分光法によって測定した。また、P 型および N 型 Si(100)上の単分子列の電子状態を比較し、単分子列と下地との相互作用を調べた。

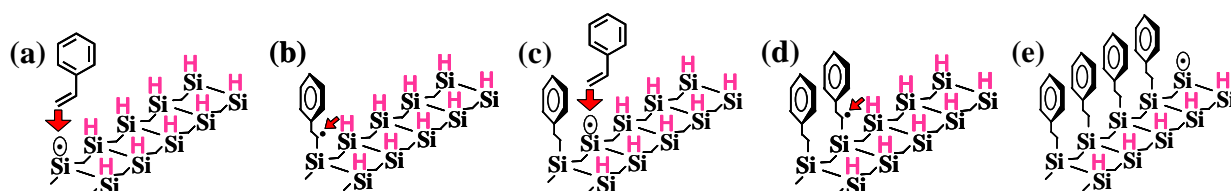


Figure 1. 水素終端Si(100)表面上、ラジカル連鎖反応における単分子列の形成機構 (a-d). (e) スチレン単分子列のモデル図

【実験】

実験は、超高真空チャンバー内 ($\sim 9.1 \times 10^{-11}$ mbar) で行われた。P 型シリコン試料に B-doped Si ($0.02 \Omega \cdot \text{cm}$) を、N 型シリコン試料に Sb-doped Si ($0.02 \Omega \cdot \text{cm}$) を使用した。

Si(100)清浄表面は、Si 試料を直接通電加熱によってフラッシング (1400 K, 数秒間) することで得た。水素終端 Si(100)表面は、Si(100)清浄表面 (表面温度: 640 K) を水素原子雰囲気中に暴露して得た。このとき、水素原子は、熱せられたタングステンフィラメント (2100 K) に水素分子を通すことで生成した。9-フルオレノンおよびベンゾフェノン分子は、サブチャンバーに設置されたアンプルから直接的に昇華することにより水素終端 Si(100)表面へと導入した。

Si(100)清浄表面, 水素終端 Si(100)表面, および単分子列の形態は走査トンネル顕微鏡(Omicron VT-STM)により確認した。また、紫外光電子分光法(UPS)を用いて、試料の電子状態を測定した。

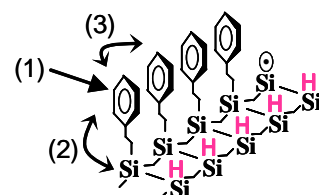


Figure 2. 課題点の描写

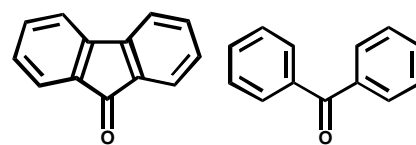


Figure 3. 9-フルオレノン (left) およびベンゾフェノン (right) の分子構造

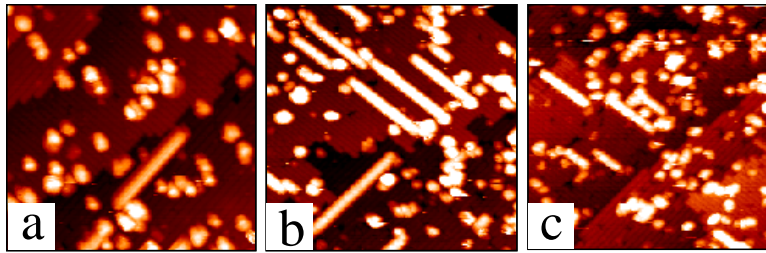


Figure 4. 水素終端Si(100)表面上に形成した単分子列のSTM像. (a) 9-フルオレノン (P型, $V_{\text{sample}} = -2.3$ V, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA, Scan area = 40×40 nm²), (b) ベンゾフェノン (P型, $V_{\text{sample}} = -2.8$ V, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA, Scan area = 40×40 nm²), and (c) ベンゾフェノン (N型, $V_{\text{sample}} = -3.4$ V, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA, Scan area = 40×40 nm²)

【結果と考察】

9-フルオレノンは、P型水素終端 Si(100)表面上に単分子列を形成した(Figure 4a). また、ベンゾフェノンは、P型およびN型水素終端 Si(100)表面上に単分子列を形成した(Figure 4b, 4c).

Figure 5に、P型水素終端 Si(100)表面上に形成した、9-フルオレノン単分子列(iii)とベンゾフェノン単分子列(iv)の UPS スペクトルを示す. 9-フルオレノン単分子列の π 共役系電子状態のピークは、ベンゾフェノン単分子列のそれよりフェルミ準位側へシフトすると期待していた. しかし、ピークシフトはほとんど見られなかった. これは、ラジカル連鎖反応後の化学状態において、9-フルオレノン分子本来の π 共役系軌道が、ヒュッケル則に従った結果として維持できなくなったためと考えられる.

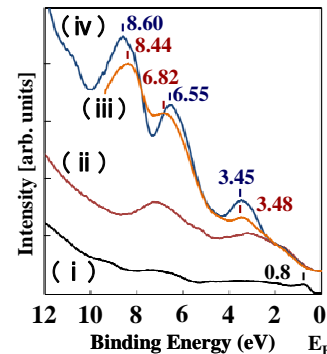


Figure 5. UPS スペクトル: (i) P型Si(100)清浄面, (ii) P型水素終端Si(100), P型水素終端Si(100)上の単分子列: (iii) 9-フルオレノン, (iv) ベンゾフェノン

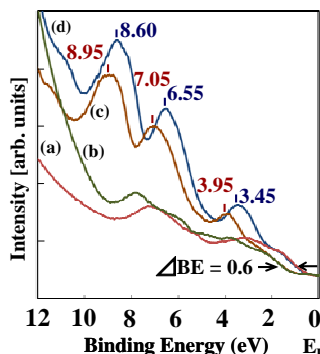


Figure 6. UPS スペクトル: 水素終端 Si(100): (a) P型, (b) N型, 水素終端Si(100)上のベンゾフェノン単分子列: (c) N型, (d) P型. 矢印は、低束縛エネルギー領域におけるP型とN型水素終端Si(100)のエネルギー差 Δ BE (0.6 eV)を示している.

Figure 6には、P型およびN型水素終端 Si(100)上に形成したベンゾフェノン単分子列の UPS スペクトルを示す(d, c). P型水素終端 Si(100)上のベンゾフェノン単分子列からの第1ピーク (3.45 eV)と第2ピーク (6.55 eV)に比べて、N型水素終端 Si(100)上のベンゾフェノン単分子列からの第1ピーク (3.95 eV)と第2ピーク (7.05 eV)は ± 0.5 eVシフトしていた. このピークシフトは、低束縛エネルギー領域におけるP型とN型水素終端 Si(100)のエネルギー差 Δ BE (0.6 eV)にほぼ一致している. 以前の研究で、ベンゾフェノン単分子列に含まれるフェニル基は、元の分子の電子状態を維持していることが見出されていたが[2], 今回の結果は、単分子列の電子状態が、単分子列と基板間の化学結合で固定されていることを示すものである.

【まとめ】

P型水素終端 Si(100)表面上で、9-フルオレノン単分子列の形成に成功した. しかし、9-フルオレノン単分子列の π 共役系電子状態は、ベンゾフェノン単分子列のそれとほとんど変わらなかった. また、単分子列の電子状態は、構成分子と基板間の化学結合により固定されていることを明らかにした.

【引用文献】

- [1] Lopinski, G. P.; Wayner, D. D. M.; Wolkow, R. A. *Nature* **2000**, *406*, 48-51.
- [2] Hossain, M. Z.; Kato, H. S.; Kawai, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 10751-10754.
- [3] Rochefort, A.; Boyer, P.; Nacer, B. *Organic Electronics* **2007**, *8*, 1-7.

波長以下の孔を持つ金属メッシュにおける吸着分子の異常赤外吸収機構

(¹京大院理,²パナソニック,³JST さきがけ)江藤淳二¹, 猪野大輔², 渡邊一也^{1,3}, 中井郁代¹, 古川大祐¹, 松本吉泰¹

【序】金属表面に吸着した分子の振動スペクトルを高感度に測定することを目的とし、様々な新規分光法が開拓されている。その中に、金属の周期構造を長距離にわたり伝播する表面プラズモンポラリトン(SPP)と赤外光を結合させることで、赤外吸収を増強させるという試みが存在する。Coeらはマイクロオーダーの周期を持つ金属メッシュ構造を利用し、赤外吸収スペクトルを高感度に得ることに成功している[1]。12.7 μm の周期で3-6 μm の穴が配列した銅メッシュ構造にアルカンチオレート単分子層を形成し、透過型フーリエ変換赤外吸収法(FTIR)を用いて振動スペクトルの測定を行った結果、金属平板上に作成したアルカンチオレート単分子膜に対して赤外反射吸収スペクトル(IRAS)測定を行った場合に比べ、2桁以上も吸収強度が強くなる異常吸収現象を観測している。彼らはメッシュの両側の面を伝播するSPPと赤外光の共鳴的な結合によるものと説明している。SPPの長距離にわたる伝播によって分子と赤外光の実効的な相互作用長が増えるため、異常吸収が観測されるということである。しかし、この機構では得られている様々な実験結果を整合性良く説明することはできない。例えば、SPPの伝播距離と異常吸収の程度が整合しないという現象が観測されている。

そこで、メッシュ構造における赤外異常吸収の機構を詳細に検討するため、我々は赤外透過パルス波形の観測を行った。時間領域差分法(FDTD)を用いたシミュレーションの結果と合わせることで、SPPとの結合に加え、メッシュ孔内の光導波路モードの寄与が赤外異常吸収に重要であることを明らかにした。

【実験】試料は文献に記載された手法に沿って作成した[1]。周期12.7 μm 、正方形の孔のサイズ7 μm 、厚さ4 μm のCuメッシュに、硫酸銅水溶液を用いて銅を電界メッキし、様々な孔サイズの銅メッシュを作成した。孔サイズはめっき時間により制御し、電子顕微鏡(SEM)を用いて評価した。作成した銅メッシュをドデカンチオールのエタノール溶液に浸漬し、自己組織化単分子膜を作成した。この際、孔の内部に均一に溶液を浸透させるため、超音波処理を行った。異常吸収の測定はFTIRを用いて行った。フェムト秒赤外パルス透過波形測定においては、Ti:sapphire再生増幅器からのフェムト秒パルス(800 nm)を光源として用いた。これを二分し、一方を自作のOPAシステムと差周波発生を用いて3000 cm^{-1} を中心とするブロードバンド中赤外パルス(~280 fs)に変換した。メッシュを透過した赤外パルスを、残りの800 nmパルスとLiNbO₃結晶中で混合し、それらの和周波を観測することで得られる相互相関波形を用いて赤外パルスの透過波形を評価した。

【結果】図1(a)に、孔サイズ1.4 μm の試料のC-H伸縮振動領域のFTIRスペクトルを示す。得られたスペクトル形状は文献のものとほぼ一致している[1]。ピーク強度もIRAS

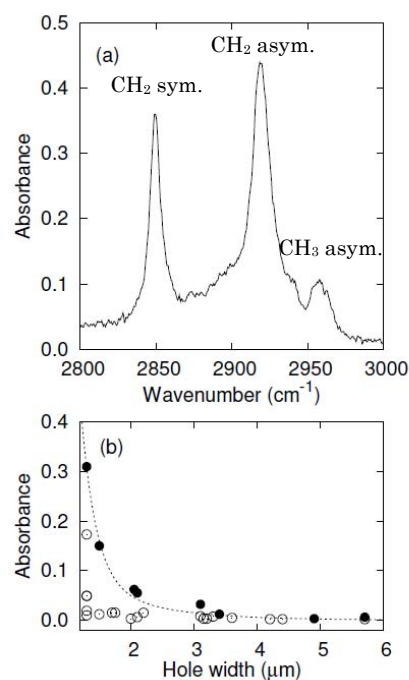


図1: (a)孔サイズ1.4 μm の銅メッシュにドデカンチオールを吸着させた試料の赤外吸収スペクトル (b)孔サイズを変化させた時のCH₂対称伸縮のピーク強度

の場合と比べて約 1000 倍もの値が得られ、異常吸収現象を再現した。異なる孔サイズの試料に対しても測定を行い、CH₂ 対称伸縮振動ピーク(2849 cm⁻¹)の強度をプロットしたものを図 1(b)に示す。おそらく作成した試料のばらつきに起因して、吸光度のばらつきが大きい。図中に黒丸で示した比較的吸光度の大きい試料に着目すると、孔サイズが小さくなるほど吸光度が大きくなっており、その傾向は孔サイズ 2 μm 以下で特に顕著である。

次に、透過赤外パルスの波形測定の結果を示す。図 2(a)は、孔サイズ 1.4 μm のメッシュを透過したパルスの波形を、メッシュがない時の波形と比べたものである。メッシュを透過することで、パルスが遅延していることが分かる。遅延時間は約 60 fs である。孔サイズを様々に変化した時の遅延時間のプロットを図 2(b)に示す。孔が小さくなるほど遅延時間が長くなることが分かった。

観測された遅延の原因を探るため、FDTD 法を用いたシミュレーションを行った。メッシュの周期 12.7 μm、孔サイズ 7 μm、入射波長 12.4 μm とした場合、電場の空間分布はメッシュの両面で結合した SPP と解釈できるものであり、透過光の波形にも、SPP に起因する時間的に遅い成分が現れた。このように、メッシュの周期と入射波長が非常に近い領域では、過去に提案された SPP との結合による異常吸収のメカニズムが当てはまると考えられる。一方、メッシュの周期 12.7 μm、孔サイズ 1.5 μm、入射波長 3 μm としたシミュレーションでは、SPP に起因する透過成分はほとんど観測されず、代わりに、実験で観測されたような透過光の遅延が観測された。図 2(b)に、メッシュの厚さを 5 μm、10 μm としたシミュレーションを行って得た遅延時間を示す。シミュレーションでも、孔サイズが小さくなるほど遅延時間が長くなるという傾向が得られた。実験では、めっき時間を長くして孔サイズを小さくすると、メッシュが厚くなり、図中の孔サイズに対しては 5-10 μm の厚みをとるが、実験で得た遅延時間は 2 つの厚みでのシミュレーション結果に合致するものである。

【考察】波長よりもメッシュの孔が小さい領域では、赤外異常吸収が SPP メカニズムでは説明できないことが実験、シミュレーションの結果から明らかになった。この領域で異常吸収を起こすメカニズムとして、メッシュ孔内の光導波路モードとの結合が考えられる。一般に金属細孔中の光導波路モードについては遮断波長が存在し、

$$\lambda_c = \left[\left(\frac{m}{2a} \right)^2 + \left(\frac{n}{2b} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

(a, b は孔の辺の長さ、 m, n は整数)

と書かれる。また、光の群速度は、

$$v_g = c \left[1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^2 \right]^{1/2}$$

と表わされる。孔のサイズを小さくすると、遮断波長が短くなり、入射波長に近づく。すると群速度が小さくなり、光パルスの伝播は遅延する。また、導波管壁での相互作用による光吸収は群速度に反比例する。この傾向は実験及びシミュレーションの結果と合致するものであり、メッシュ周期に比べて入射赤外光の波長が十分短い状況では、メッシュ表面を伝播する SPP モードではなくメッシュ孔内の光導波路を伝播する光と吸着分子との相互作用が赤外異常吸収を引き起こしていることが明らかになった。

[1] J. Coe *et al.*, J. Phys. Chem. C 111, 17459 (2007).

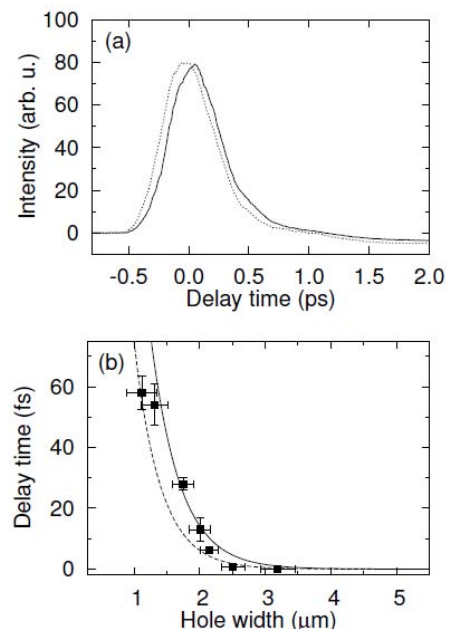


図 2: (a)透過赤外光の波形。(実線: 孔サイズ 1.4 μm のメッシュ試料を透過した時、点線:メッシュを置かない時) (b) 孔サイズを変化させたときの遅延時間(黒点)とシミュレーション結果(実線: 厚さ 10 μm、破線: 厚さ 5 μm)

2P060

Sephadex G-15 ゲルおよびMCM-41 制限空間における低温硝酸銀水溶液 の熱特性と構造

(福岡大理) 伊藤華苗・石田 成・○吉田亨次・山口敏男

【序】

ナノスケールの制限空間に閉じ込められた電解質水溶液の構造や性質は、閉じ込め効果や界面との相互作用により、バルクとは物理的・化学的性質が異なっている。特に、制限空間におけるイオンの水和現象は、生体膜中のイオンチャンネル、化学合成における触媒反応、電極界面の反応、最近のナノテクノロジーにおけるナノワイヤーの合成など、様々な分野で重要な役割を果たしている。これまで、我々は、均一な細孔径をもつ一次元チャンネル構造をもつアモルファスシリカ MCM-41 中に水[1]、メタノール[2]、アセトニトリル[3]などの分子性液体を導入して、その構造やダイナミクスを明らかにしてきた。その結果、これらのメソ細孔中の液体の構造やダイナミクスが、界面の親水性シラノール基との水素結合により、バルクとは大きく異なることを明らかにしてきた。特に、細孔サイズが $\sim 20 \text{ \AA}$ 以下の細孔中の水は、140 K まで結晶化せず、液体状態を安定に保つことができ、220~230 K で fragile-strong 転移、高密度液体—低密度液体の構造転移を起こすことを明らかにした。本研究では、種々の細孔径をもつ MCM-41 および高分子ゲル Sephadex G15 中に、硝酸銀水溶液を取り込ませて、DSC により低温熱挙動を、室温から 190 K にわたる低温領域において、X 線吸収微細構造 (XAFS) により銀イオン周りの局所構造を、X 線回折により硝酸銀水溶液の構造を調べた。

【実験】

試料: MCM-41 C10 (細孔径 21 \AA) と C14 (28 \AA) は、改良 Beck 法により合成した。Sephadex G15 は Amersham Biosciences 社から購入した。試料溶液は、硝酸銀 (試薬特級、和光純薬) を蒸留水に溶かして 1.5 M ($= \text{mol/dm}^3$) を調製した。細孔中への試料溶液の導入は、キャピラリー凝縮状態に対応する試料溶液をはかりとり、真空乾燥した細孔材料中に滴下して、VORTEX MIXER で 30 分間振とうさせることにより行った。

DSC 測定: EXSTAR DSC6100 (Seiko Instruments) を用いて、冷却および昇温速度をそれぞれ 2 K/min 、 1 K/min で行った。

XAFS 測定: 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光科学研究施設 (PF) の AR-NW10A にて行った。試料は、適切な吸収端ジャンプが得られる厚みの、カプトン膜を有するアルミニウム製セルに封じ込めた。既設のクライオスタットを用いて、高温側から低温側へ、298、253、233、223、195 K で測定した。各温度での測定時間は ~ 40 分であった。データの解析には、プログラム ATHENA および ARTEMIS を用いた。構造標準試料は同濃度のバルク水溶液と銀フォイルを用いた。

XD 測定: イメージングプレート 2 次元検出器を搭載した液体 X 線回折装置 DIP-301 (Bruker AXS) により、Mo $K\alpha$ 線 ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) を用いて、散乱角 $0.2\sim 140^\circ$ で測定した。試料は、内径 2 mm の

ガラスキャピラリー(W. Muller 社)に封入した。低温窒素吹き付け型クライオスタットを用いて、XAFS 測定と同じ温度領域で測定した。各温度における測定時間は1時間である。

【結果および考察】

DSC 測定から、C10 および G15 中の硝酸銀水溶液は 190 K まで液体状態を保つことが明らかになった。一方、C14 中では、冷却過程において 221、233、および 251 K に細孔中の溶液の水結に起因する発熱ピークが現れた。C10 中の硝酸銀水溶液の Ag K 端のフーリエ変換 (図 1) から、細孔中には水和 Ag^+ イオンのみが生成しており、 $\text{Ag}^+\text{-H}_2\text{O}$ 結合距離は 2.34~2.39 Å であり、バルクとほぼ同じであった。水和数は、233 K 以上では~4 であり、223 K 以下では 4.5~5 であった。この水和数のクロスオーバーは、C10 中の水で見られた高密度水-低密度水構造転移と関係していると考えられる。一方、C14 中の硝酸銀水溶液では、Ag K 端のフーリエ変換 (図 2) には、低温になるにつれて、水和 Ag^+ イオンに基づくピークは大きく減少して、新たに Ag-Ag 相互作用に基づくピークが成長した。金属銀の XAFS スペクトルとの比較から、このピークは Ag^+ イオンが還元されて生じた金属銀によると結論した。Ag-Ag 結合距離は 2.87 Å である。XANES スペクトルもこの結論を支持した。興味あることに、同じ温度条件で測定した XD 測定では、氷 I_h の生成によるピークのみが観測された。このことは、水和 Ag^+ から Ag への還元反応は、照射 X 線エネルギーに依存することを示唆している。Sephadex G15 中の硝酸銀水溶液については、Ag K 端フーリエ変換の解析から、細孔中では主に水和 Ag^+ イオンが生成しており、わずかに金属銀の生成が認められた。

[1] S. Takahara, et al. J. Phys. Chem. B **103**, 5418 (1999); P. Smirnov, et al. J. Phys. Chem. B **104**, 5498 (2000); S. Takahara, et al. J. Phys. Chem. B **109**, 892 (2005); K. Yoshida, et al. J. Chem. Phys. **129**, 054702 (2008).

[2] T. Takamuku, et al. J. Phys. Chem. B **109**, 892 (2005); S. Takahara, et al. J. Phys. Chem. C **112**, 14385 (2008).

[3] S. Kittaka, et al. J. Phys. Chem. B **109**, 23162 (2005); T. Yamaguchi, et al. Eur. Phys. J. Special Topics **141**, 19 (2007)

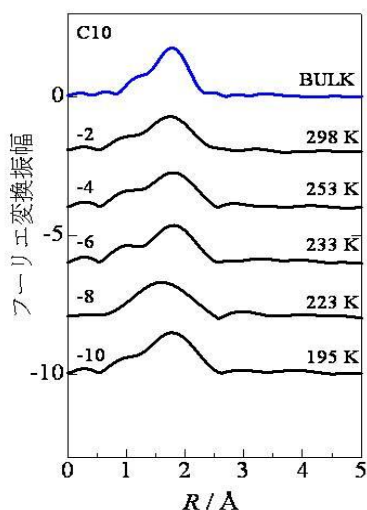


図 1. MCM-41 C10 中の 1.5 M AgNO_3 水溶液の Ag K 端フーリエ変換 (位相シフト未補正)

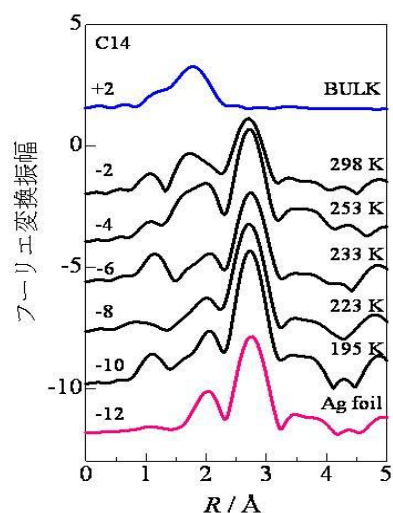


図 2. MCM-41 C14 中の 1.5 M AgNO_3 水溶液の Ag K 端フーリエ変換 (位相シフト未補正)

2P061

紫外光電子分光法・逆光電子分光法を用いた イオン液体の電子構造の研究

(名大院・理¹ 名大・VBL² 東京理科大・理工³) ○佐藤 貴史¹、坂井 健太郎¹、
岩橋 崇^{1,2}、金井 要³、大内 幸雄¹

【序】イオン液体とは常温で液体相をとる塩であり、通常の分子性液体では見られない特異な性質をもつことから、様々な分野においてその応用に関する研究がすすめられている。合成や触媒の領域では化学的安定性、広い温度範囲を持つ液相などの性質をグリーン溶媒として、また電解液への応用への研究がおこなわれている。しかしながら物理化学に立脚した研究は未だ途上であり、特に電子構造については不明な点が多い。本研究ではカチオン7種類、アニオン5種類の組み合わせにおけるイオン液体の電子構造を紫外光電子分光法(UPS)、逆光電子分光法(IPES)を用いて調べ、HOMO及びLUMO付近の電子構造を明らかにし、カチオン・アニオンの効果を検討した。

【実験】試料には関東化学製高純度イオン液体 ($\text{H}_2\text{O}<15\text{ppm}$ 、 $\text{Cl}^-<5\text{ppm}$) を用いた。イオン液体の占有準位は He I 共鳴線(21.22eV)を用いた UPS 測定により決定した。IPES は外部光電効果の逆過程を利用して非占有状態を観測する手法である。IPES には検出するエネルギーを一定にし、入射するエネルギーを掃引する様式(isochromat mode)と、入射するエネルギーを一定にし、放出される光のスペクトルを測定する様式(constant initial state mode)があるが、本研究では前者の様式を用いた。電子銃には傍熱型の BaO を使用している。Figure 1 に IPES の原理図を示した。

基板にはアセトン、イソプロパノールで洗浄した金基板を用いた。サンプルホルダーにカーボンテープで基板を固定し、イオン液体を 60 μm の厚さになるように塗布した後、超高真空槽に導入した。イオン液体内部に存在する溶存気体を放出させるため、UPS では4時間以上、IPES では約1日超高真空下に放置してから測定を行った。UPS、IPES のベースプレッシャーは各々 $2\times 10^{-8}\text{Pa}$ 、 $2\times 10^{-7}\text{Pa}$ である。

【結果・考察】今回測定したイオン液体の UPS、IPES スペクトルの結果と分子構造式を Figure 2 に示した。この実験結果から、カチオンがイミダゾリウムから4級アンモニウムになると HOMO が高束縛エネルギー側にずれ込むという結果になった。さらに HOMO だけでなく、LUMO や HOMO-LUMO ギャップ(E_g)もイミダゾリウムカチオンと4級アンモニウムとの間で差が生じている。このことを MO 計算結果(Table 1)と比較するとイミダゾリウムカチオンはアンモ

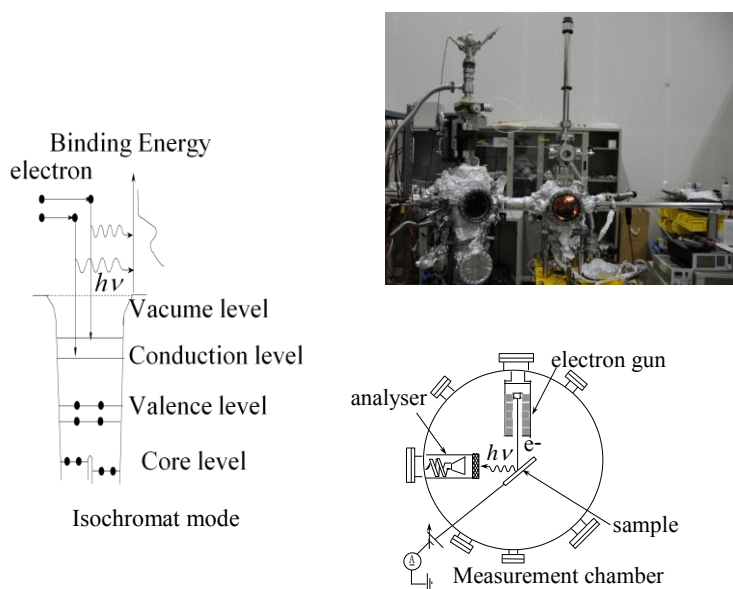


Figure 1 IPES の原理図、全体図、概略図

ニウムカチオンより E_g が狭いが、一方で[TFSA]アニオンはイミダゾリウムカチオンや[DEME]⁺より広く、他のアンモニウムカチオンよりは狭い。Figure 2 で見られるように HOMO と LUMO の実験結果は計算結果とは異なっており、カチオン、アニオンそれぞれが低エネルギー側、もしくは高エネルギー側にシフトしている。このエネルギー変化はカチオンとアニオンの軌道エネルギーを安定化、不安定化させるマードルングエネルギーの寄与及び分極エネルギーの寄与によるものだと考えられる。MO 計算結果と実験結果との比較、及び類似の塩である[DEME][BF₄]との比較から、[イミダゾリウムカチオン][TFSA]は HOMO、LUMO 共にカチオン、[DEME][TFSA]は HOMO はカチオン、LUMO はアニオン由来、[4 級アンモニウムカチオン][TFSA]は HOMO、LUMO 共にアニオン由来と考えられる。この結果から推測されるエネルギーダイアグラムを Figure 4 に示した。詳細は当日報告する。

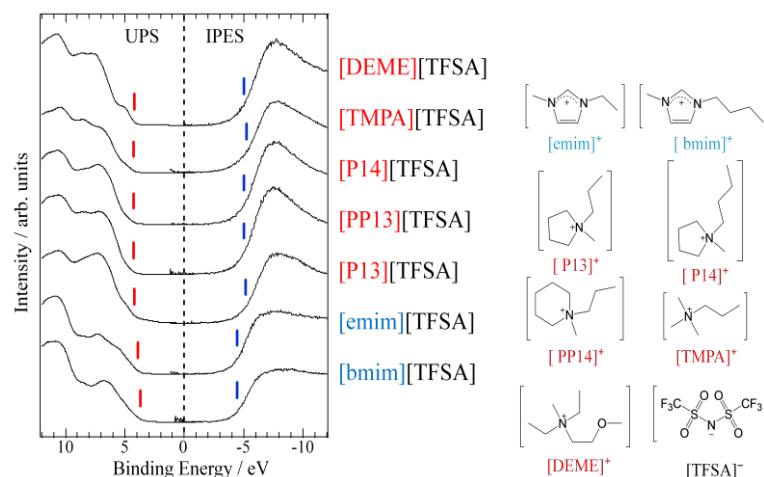


Figure 2 [TFSA]塩のUPS、IPES スペクトルとイオン液体の分子構造式

Ion	HOMO / eV	LUMO / eV	E_g / eV
[bmim] ⁺	-11.79	-5.13	6.66
[emim] ⁺	-11.91	-5.23	6.68
[P13] ⁺	-13.22	-3.84	9.38
[P14] ⁺	-12.59	-3.77	8.75
[PP13] ⁺	-12.99	-3.66	9.33
[TMPA] ⁺	-13.35	-4.00	9.35
[DEME] ⁺	-10.82	-3.70	7.12
[TFSA] ⁻	-4.36	+3.02	7.38

Table 1 Gaussian 03 を用いた B3LYP/6-311+G**における孤立イオンの分子軌道計算結果

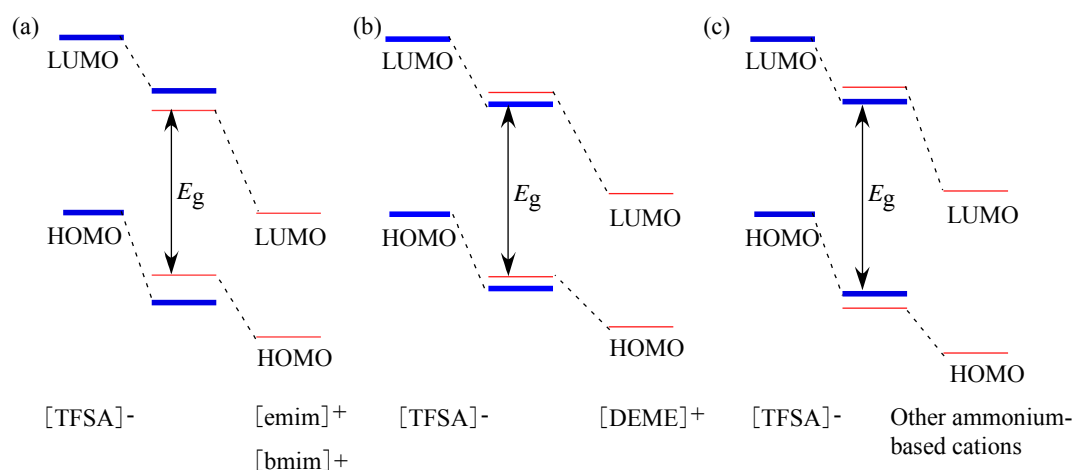


Figure 4 (a) [emim][TFSA]、[bmim][TFSA] (b) [DEME][TFSA] (c) [other ammoniumbased][TFSA]のエネルギーダイアグラム

【参考文献】

- K. Kanai *et al.*, J. Elect. Sp. and Relat. Phenom. **2009**, 174, 110
D. Yoshimura *et al.*, J. Elect. Sp. and Relat. Phenom. **2005**, 144-147, 319
K. Kanai *et al.*, J. Chem. Phys. **2008**, 129, 224507

2P062

Ion-association 法によるポルフィリンナノ粒子の創製と キャラクタリゼーション

(鹿児島大院理工) ◦Myint Thein Tun, Kwati Leonard, 宮元 誠, 蔵脇淳一

【序】有機ナノ粒子を創製する手法として、レーザーアブレーション法や Ion-association(イオン会合)法、再沈殿法など種々の方法がこれまでに行われてきた。有機ナノ粒子作成法の一つである Ion-association 法は、カチオン性の色素やポルフィリンとテトラフェニルホウ酸イオンのようなアニオンのイオン会合により有機ナノ構造を形成する方法であり、Kimuraら¹⁾により詳細な研究が行われている。本研究では、カチオン性のポルフィリンを用いて Ion-association 法により有機ナノ粒子を創製し、そのキャラクタリゼーションを行った。本研究は、容易にサイズ制御された光機能分子-たんぱく質ナノ複合体を作成する手法を確立するための基礎研究として行った。

【実験】本研究では、カチオン性のポルフィリン分子として 5,10,15,20-tetrakis (N-methylpyridinium-4-yl)porphine (TMPyP, Fig.1)を、対アニオンとして sodium tetrahydroborate (NaBH₄)や tetrakis(4-fluorophenyl)borate (TFPB)を用いた。分散安定剤としては、樹状分子(デンドロン)やポリビニルピロリドン (PVP) を使用した。[TMPyP]および[TFPB]は 1×10^{-4} M に調整し、vol%を変化させて吸収および蛍光スペクトルの測定や TEM 画像の測定を行った。

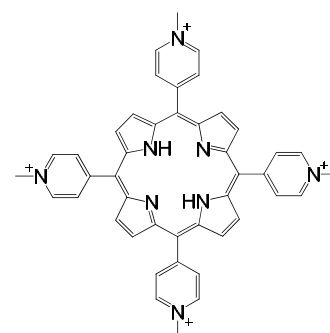


Fig.1 TMPyP の構造式

【結果および考察】水溶液中での TMPyP-TFPB 会合体と、TMPyP- NaBH₄ 会合体系の吸収スペクトルを測定した結果、双方の会合体系で TMPyP のソーレー帯のピーク波長が 421 nm から 443 nm に長波長シフトした(Fig. 2)。TMPyP-TFPB 会合体系での Q 帯は長波長シフトしたのに対し、TMPyP-NaBH₄ 会合体系では波長シフトしないバンド、短波長シフトするバンド、長波長シフトするバンドが観察された。会合体における Q 帯の波長シフトについては考察中である。また、TMPyP-TFPB 会合体系の蛍光スペクトルを測定したところ、TMPyP のみの蛍光強度に対して

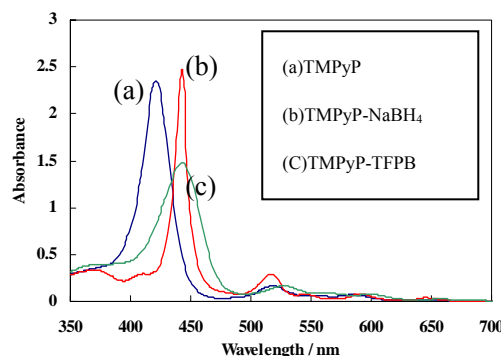


Fig. 2 吸収スペクトル

減少することがわかった。Fig.3 に示すように、分散剤としてデンドロン(PVP)を添加して TMPyP-TFPB 会合体及び TMPyP-NaBH₄ 会合体を形成させたところ、TMPyP/TFPB (NaBH₄)/デンドロン(PVP)の vol% の変化に伴い、吸収ピークの 443nm から 435nm への短波長シフトが観測された。TEM 画像の結果は、デンドロン(PVP)分散剤不在下では直径 15 ~ 100 nm を有する様々なサイズの TMPyP 粒子が観察されたのに対し、デンドロン(PVP)分散剤が存在すると直径 40 nm のサイズを有する粒子がほぼ均一分布していることがわかった(Fig. 4 と Fig.5)。このことから TFPB を用いた系では沈殿の生成が抑制されナノ粒子の生成が確認でき、デンドロン(PVP)が何らかの形でサイズを制御していると考えられる。また、デンドロン(PVP)の vol% の増加に伴い吸収スペクトルのソレー帯のピーク波長が 435 nm 付近までシフトし、また蛍光スペクトルでは、蛍光強度が強くなることもわかった。それに対し、NaBH₄ を用いた系では PVP 添加により沈殿の生成を抑制することができず、細かい粒子の浮遊した懸濁液が観察された。このことは、イオン会合体と PVP との相互作用に最適条件があることを示唆している。

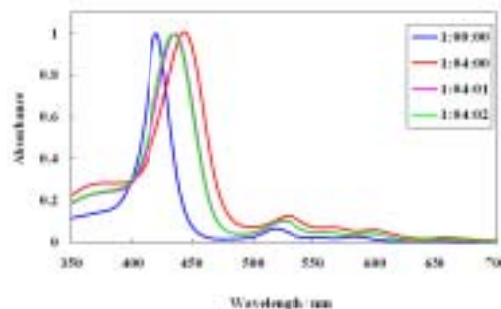


Fig.3 TMPyP/TFPB/PVP 系の吸収スペクトル



Fig. 4 TMPyP ナノ粒子の TEM 画像

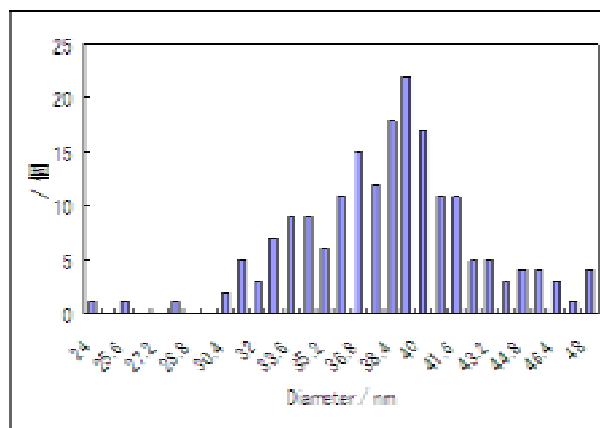


Fig. 5 TMPyP ナノ粒子のサイズ分布

【参考文献】 1)Z-M. Ou, H. Yao and K. Kimura, Chem. Lett., **35**, 782 (2006):

J.Photochem.Photobiol.: Chemistry, **189**, 7 (2007).

2P063

レーザートラッピングした色素会合体の表面増強ラマン散乱における、 励起光及びトラッピングレーザーの偏光依存性

(関学大院理工^{*}, 産総研四国^{**}) ○柏原将人^{*}, 北濱康孝^{*}, 伊藤民武^{**}, 尾崎幸洋^{*}

[序論] 銀ナノ粒子凝集体に光を照射することで生じる局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) によって銀ナノ粒子表面上では電場が誘起される。さらに瓶ナノ粒子の凝集接点 (ホットサイト) ではより高強度電場が誘起され, そこに吸着した分子のラマン散乱光は通常に比べて最大 $10^{11} \sim 10^{14}$ 倍に増幅される (表面増強ラマン散乱 (SERS))。しかしながら, ホットサイトに標的分子を選択的に捕捉する方法はなく, 特に銀表面とクーロン斥力で反発するアニオン性の分子からは塩を添加しないと再現性ある SERS スペクトルが測定できない (1)。また, 分子の熱運動によって SERS 明滅現象を引き起こすこともありスペクトルの揺らぎを起こすことから, さまざまな分野への応用が難しくなっている。そこで本研究では, レーザートラップ法を用いて銀ナノ粒子凝集体を色素分子会合体の表面上につけることにより, SERS スペクトルの測定を行った。偏光近赤外レーザーを用いて銀ナノ微粒子凝集体を、マイクロメートルサイズの直線型の H 会合体の表面上に捕捉して、その凝集体と会合体の双極子の配向を制御することで得られた SERS スペクトル及び発光の検出とその強度変化に対する考察を行ったので報告する。

[実験] 今回の実験では図 1 のように目で見えるサイズの H 会合体(50 μm 程度及び直線型の形状)を使用した。初めに、そのサイズの H 会合体を作成するために 50 μM チアカルボシアニンと 20 mM 塩化ナトリウム水溶液を 10:1 の体積比で混合し 2 日間暗室の常温で保存した。これにより、本実験に最適な H 会合体をより多く作成した。この作成した溶液とクエン酸還元法 (2) にて作成した銀ナノコロイド分散液を 1:1 の体積比で混合した。この混合液をスライドガラス上に滴下し、同じ大きさのス

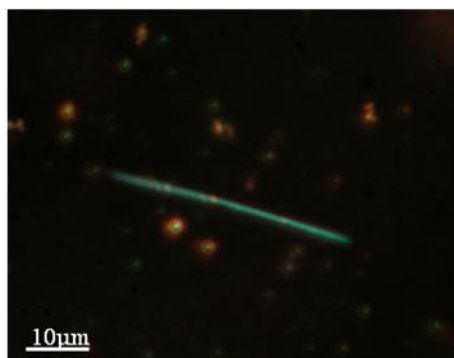


図 1. チアカルボシアニンから得られた H 会合体

ライドガラスで覆った。これに、Ar イオンレーザーの波長 458 nm のレーザー(レーザー光強度: $80\text{W}/\text{cm}^2$)とトラップ用の偏光近赤外レーザー(レーザー光強度: $12\text{MW}/\text{cm}^2$)を照射して SERS スペクトルを測定した。また、測定の手順としては、図 2-①のように銀ナノ粒子が溶液中でブラウン運動をしている状態から、②のようにトラッピング用の近赤外レーザーを照射することにより銀ナノ粒子を中心に捕捉し、最後に③のように H 会合体と銀ナノ粒子を同時に捕捉して励起光を照射して測定を行った。その時に、会合体の双極子と励起光・トラップ用近赤外光の偏光の向きが異なる 4 種類の条件で実験を行った。その条件別の凝集体を図 3 に示した。また、4 種類の条件での発光も測定した。

ライドガラスで覆った。これに、Ar イオンレーザーの波長 458 nm のレーザー(レーザー光強度: $80\text{W}/\text{cm}^2$)とトラップ用の偏光近赤外レーザー(レーザー光強度: $12\text{MW}/\text{cm}^2$)を照射して SERS スペクトルを測定した。また、測定の手順としては、図 2-①のように銀ナノ粒子が溶液中でブラウン運動をしている状態から、②のようにトラッピング用の近赤外レーザーを照射することにより銀ナノ粒子を中心に捕捉し、最後に③のように H 会合体と銀ナノ粒子を同時に捕捉して励起光を照射して測定を行った。その時に、会合体の双極子と励起光・トラップ用近赤外光の偏光の向きが異なる 4 種類の条件で実験を行った。その条件別の凝集体を図 3 に示した。また、4 種類の条件での発光も測定した。

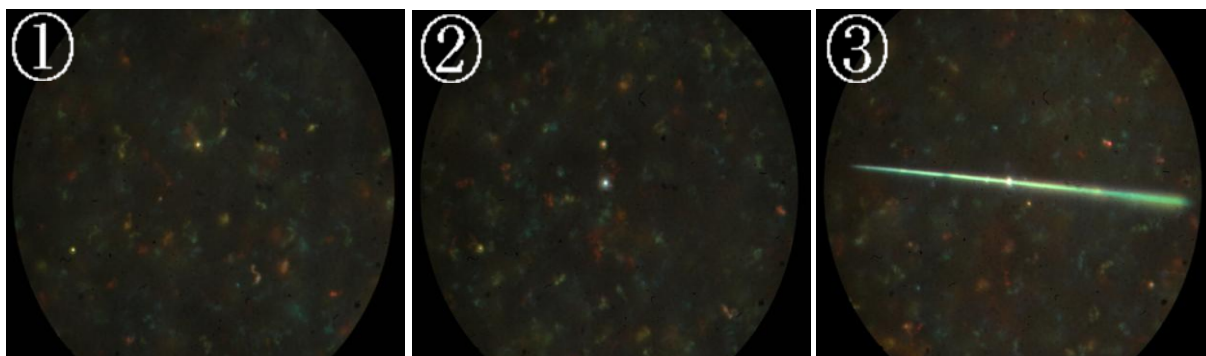


図 2. 測定手順

[結果・考察] これらの結果を以下に示す。図 3 と図 4 に示してある右上の丸数字がそれぞれのスペクトルに対応する。この結果から、スペクトルが検出されるものとそうでないものに分かれる。スペクトルが検出されたのは、H 会合体の双極子と励起光の偏光方向が一致した 0° の場合であり 90° の場合においては検出されていないことが分かる。これにより、SERS の発現は標的分子の双極子の

方向に影響されると考えられる。また、励起光の波長を 514 nm で行った場合はどの条件においても、スペクトルが得られなかった。

発光においては、 458 nm 励起の場合にはどの条件でも H 会合体特有の発光が 700 nm 付近に大きく表れたが、 514 nm の場合は①と②の条件の場合には同様に大きな発光が見られたが、③と④の条件の時は発光の強度が小さくなることが分かった。このことに関する測定結果は当日において、報告する予定である。

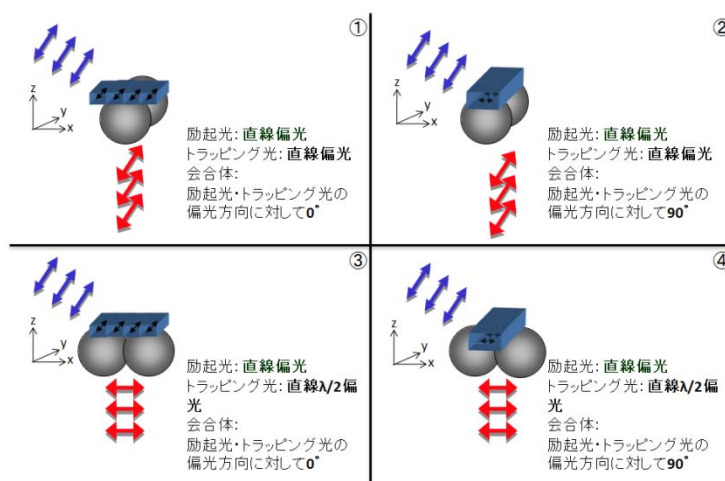


図 3. 4 種類の銀および H 会合体の凝集体

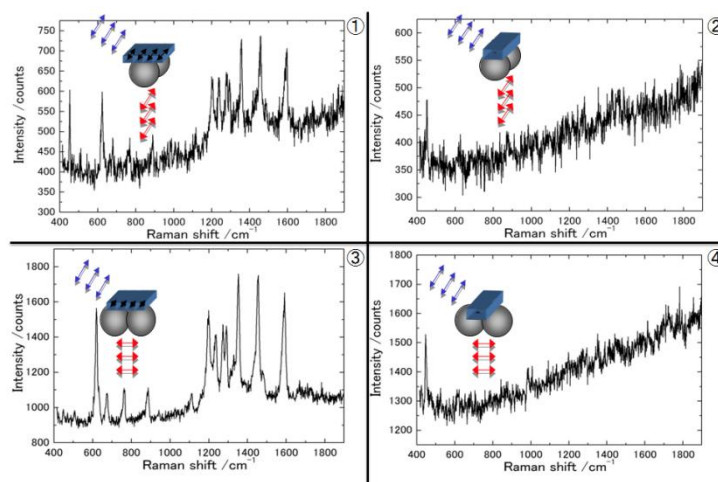


図 4. 図 3 と対応する SERS スペクトル

[参考文献]

- (1) Y. Kitahama, Y. Tanaka, T. Itoh, M. Ishikawa, Y. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **82** (2009) 1126
- (2) P. C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3391

2P064

Na_nMg_m ($n=1-10$; $m=1,2$) クラスターの構造と水素原子吸着

に関する理論研究

(千葉工大院・工) ○廣澤 雄生, 松澤 秀則

【序】近年、燃料電池材料に関する研究が活発になり、様々な水素吸蔵合金に関する研究が、基礎および応用の両面から行われている。中でも Mg 合金のひとつである、Mg-Ni 合金は高い水素吸蔵能を有し、水素吸蔵あるいは水素吸着に関する数多くの報告がある。特に、Na を触媒として加えると、水素吸着が促進されるという報告もあるが、現在のところ、その詳細はわかっていない。当研究室では、これまでアルカリ金属をドープした Al クラスターの構造や電子状態および水素吸蔵能について系統的に理論研究を行ってきた。今回は Mg に注目し、 Na_nMg_m ($n=1-10$; $m=1,2$) クラスターの構造と電子状態、および水素吸着能について、密度汎関数法を用いて検討したので報告する。

【計算方法】まず Na_nMg_m ($n=1-10$; $m=1,2$) クラスターの構造を Na_n クラスター¹⁾や他の Na_nMg クラスター²⁾の構造に関する報告を参考にして求め、その構造と電子状態を検討した。次に、それぞれの最安定構造に対し、H 原子を 1 個吸着させ、構造や電子状態の変化、水素原子吸着能について調べた。計算方法には密度汎関数法の B3LYP 法を用い、基底関数には 6-311++G**を選んだ。計算プログラムは Mac Pro 上で Gaussian 03M および、Gaussian 09M を用いた。

【結果および考察】まず Na_nMg_m ($n=1-10$; $m=1,2$) クラスターの構造的特徴を検討した。 Na_nMg クラスターでは、 $n=6$ まで Na 原子は Mg 原子と直接に結合し、 Na_6Mg クラスターでは、図 1 のような安定な pentagonal bipyramid 構造をとった。Na 原子数が 7 以上では、この pentagonal bipyramid 構造を基本骨格とし、その周囲に Na 原子が付加されて、Na-Na 結合を形成する。一方、 Na_nMg_2 では $n=5$ まで、Mg-Mg 結合の周囲に Na 原子が吸着し、 Na_5Mg で Mg-Mg 結合を中心軸とする pentagonal bipyramid 構造を形成した。 $n=6$ 以上ではこの pentagonal bipyramid 構造を基本骨格とし、Na 原子は平面的な広がりを形成し、 $n=10$ では Mg-Mg 結合は見られなかった。この Na 原子の吸着パターンは、Al 原子の場合とほぼ同じである。ただし、電子状態は Al 原子のケースとは異なる。shell モデルをもとにすると、 Na_nMg_m ($n=1-10$; $m=1,2$) クラスターでは、1D Shell よりも 2S Shell の方に先に電子が収容される。これは、Mg 原子がクラスターの中心部分に位置し、軌道対称性の点から、その 3s 軌道を使った shell の方が、3p 軌道を使った shell よりも安定になるためと考えられる。したがって、 Na_nMg で $n=9$ 以上、または Na_nMg_2 で $n=7$ 以上で、1D shell に電子が収容されるようになる。しかし、このクラスターサイズではまだ Al クラスターのような 3s-3p 混成は見られない。

2P065

N₂ - C¹⁶O¹⁸O 錯体の赤外ダイオードレーザー分光

(城西大理) 桑垣 貴之, 紺野 東一, 尾崎 裕

【序】 最近、希ガス - CO₂ van der Waals 錯体の量子化学計算が行われ、分子間ポテンシャルや錯体形成によるCO₂の振動バンドオリジンのシフトが求められ、実験値とかなりよい一致が報告されている。^{1,2)} このような比較において、ノーマル種C¹⁶O₂の希ガス錯体のスペクトルだけでなく、同位体種のスペクトルも有用である。我々は以前、希ガス - CO₂錯体に次いで基本的な錯体であるN₂ - CO₂の同位体種であるN₂ - ¹²C¹⁸O₂の測定を行って、分子定数をN₂ - ¹²C¹⁶O₂³⁾と比較した結果を報告した。⁴⁾ 本研究では、N₂ - CO₂の分子間ポテンシャルに対するより詳しい情報を得るため、同位体種N₂ - ¹²C¹⁶O¹⁸Oを用いて¹²C¹⁶O¹⁸Oの反対称伸縮振動領域の赤外ダイオードレーザー分光を行ったので報告する。

【実験】 光源には 2332 cm⁻¹付近で発振するPb塩液体窒素冷却赤外ダイオードレーザー(Laser components)を用いた。ノズルにはスリット型(12.5 × 0.2 mm²) パルスノズルを使用した。¹²C¹⁸O₂と¹²C¹⁶O₂の1 : 1の混合ガスを液体窒素温度でモレキュラーシーブにトラップした後、約150に加熱して同位体交換により生成した¹²C¹⁶O¹⁸Oを含むCO₂気体を得た。このCO₂気体2.0%に対し、N₂を20%、キャリアーガスとしてNeを78.0%加えた混合ガスを背圧1 atmで真空チャンバー内に噴出させて錯体を生成した。レーザーからの赤外光をノズル下流に設置したミラーで多重反射(10往復)させ、取り出した赤外光を液体窒素冷却InSb検出器(Judson)で検出した。信号を直流増幅して¹²C¹⁶O¹⁸Oの反対称伸縮振動(₃)領域である2331.65 ~ 2333.15 cm⁻¹のスペクトルを得た。測定中、光源から真空チャンバーまでの光路中に存在する大気中のCO₂の影響は乾

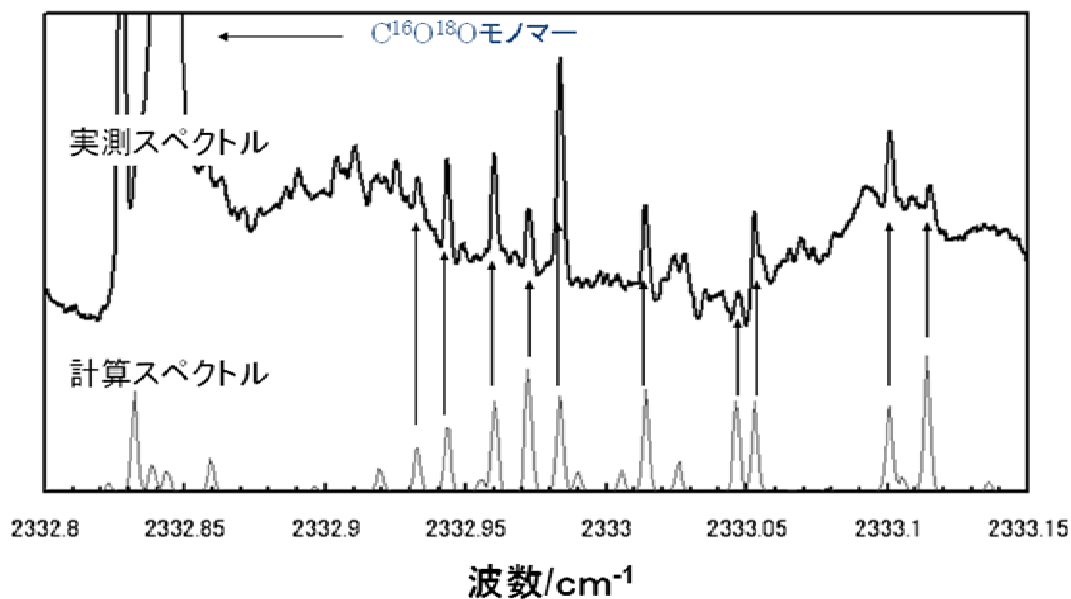


図1 実測スペクトル(上)とN₂ - ¹²C¹⁶O¹⁸Oの計算スペクトル(下)。

燥室素ガスパーズにより取り除いた。

結果と考察 図 1 に測定された $N_2 - ^{12}C^{16}O^{18}O$ のスペクトルの一例を示す。図中の $^{12}C^{16}O_2$ モノマーのピークは横軸の波数校正に用いた。 $N_2 - ^{12}C^{16}O^{18}O$ のスペクトルは、 $N_2 - ^{12}C^{16}O_2$ ³⁾ や $N_2 - ^{12}C^{18}O_2$ ⁴⁾ の構造から推定した分子定数を用いて計算し、実測スペクトルと比較して帰属を行った。22 本 ($K_a:1\ 0$ が 9 本、 $K_a:0\ 1$ が 7 本、 $K_a:2\ 1$ が 5 本、 $K_a:2\ 3$ が 1 本) のスペクトル線を帰属し、Watson の S reduction ハミルトニアンを用いた最小二乗 fit により分子定数を決定した (表 1)。残差は $1 = 0.0005\text{ cm}^{-1}$ であった。表 1 の定数を用いて計算したスペクトルを図 1 に示した。実測と計算のスペクトルを比べた結果、 CO_2 ダイマーや $Ne - CO_2$ のピークは観測されていないことがわかった。

$N_2 - ^{12}C^{16}O^{18}O$ の ν_0 は、 $^{12}C^{16}O^{18}O$ モノマーの ν_0 から $0.5060(2)\text{ cm}^{-1}$ だけ blue シフトしていた。この値は、 $N_2 - ^{12}C^{16}O_2$ の 0.4846 cm^{-1} ³⁾ と $N_2 - ^{12}C^{18}O_2$ の 0.5250 cm^{-1} ⁴⁾ の平均値 0.5048 cm^{-1} に極めて近い。

振動平均構造での N_2 の重心 - C 距離 R と N_2 の重心 - C - O 角 θ を、以下の式を用いて計算した。

$$R = \sqrt{\frac{k}{\mu} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{b_{CO_2}} - \frac{1}{b_{N_2}} \right)} \quad \sin \theta \approx \frac{b_{CO_2}}{A}$$

ここで b_{CO_2} 、 b_{N_2} は CO_2 と N_2 モノマーの回転定数、 μ は N_2 と CO_2 との換算質量、 k は変換係数 ($= 505379\text{ MHz u}$) である。結果を $N_2 - CO_2$ の他の同位体種と比較したものを表 2 に示した。

ここで $N_2 - ^{12}C^{16}O^{18}O$ の R と θ はかなり $N_2 - ^{12}C^{16}O_2$ と $N_2 - ^{12}C^{18}O_2$ の値の平均値からずれている。これは錯体内で N_2 が回転の自由度をもち、その結果、

振動平均構造に不規則性が現れた可能性がある。現在、Gaussian を用いた量子化学計算を行い、 $N_2 - CO_2$ のポテンシャルが N_2 の回転でどの程度変化するかを調べて、 N_2 の回転の構造への影響を評価する方法を検討している。

参考文献

- 1) Ran et al., J. Chem. Phys. **126**, 204304 (2007).
- 2) Cui et al., J. Chem. Phys. **130**, 224311 (2009).
- 3) Walsh et al., J. Mol. Struct. **189**, 111 (1988).
- 4) Konno et. al., to be published.

表 1 $N_2 - ^{12}C^{16}O^{18}O$ の分子定数

ν_0 / cm^{-1}	2332.61875(23)
A' / MHz	11115.8(68)
B'	2026.2(15)
C'	1698.8(16)
A''	11195.7(31)
B''	2027.8(18)
C''	1702.5(10)
D_J	[0.0067]
D_{JK}	[0.511]
D_K	[-0.665]

[]内は文献 4 の値に固定した

表 2 $N_2 - CO_2$ の振動平均構造

	$N_2 - ^{12}C^{16}O_2$ ¹⁾	$N_2 - ^{12}C^{16}O^{18}O$	$N_2 - ^{12}C^{18}O_2$ ⁴⁾
$R''(\text{Å})$	3.7313	3.7311	3.7285
$\theta''(\text{°})$	82.80°	83.18°	83.15°
$R'(\text{Å})$	3.7318	3.7353	3.7298
$\theta'(\text{°})$	82.77°	83.01°	83.14°

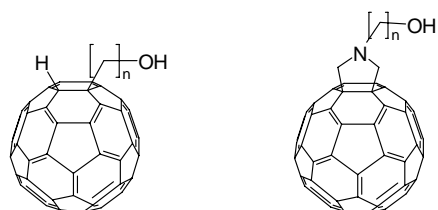
2P066

新奇的な両親媒性化合物の合成を目指した硫酸化フラーレンの合成

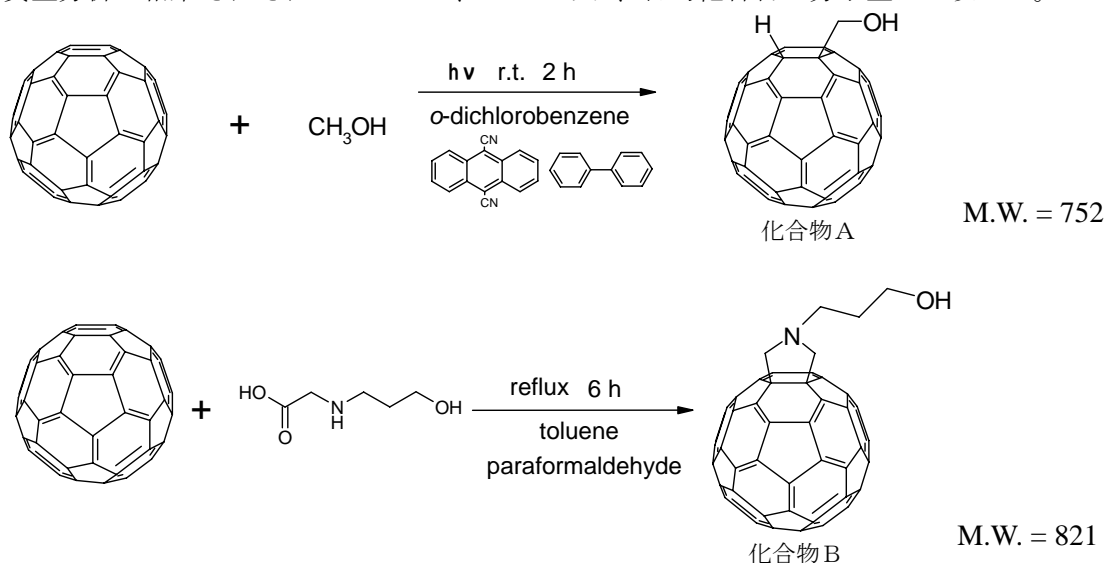
(愛知教育大) ○伊田智洋, 岩塚健司, 三浦浩治, 中野博文, 日野和之

【序】フラーレンは球状骨格を有する直径約 10 Å の炭素クラスターである。その構造に由来する光学的、電子的、そして化学的に特異な性質に興味をもたれている。しかしながら、フラーレンは分散相互作用によりランダムな集合体を形成するため、その特異な性質の発現が制限される。フラーレンの機能を効果的に発現させるため、これまでにフラーレンを化学修飾し、官能基によって集合構造を制御する試みがなされてきた。我々はフラーレンの極めて高い疎水性に着目し、親水基をフラーレンに導入することで界面活性効果をもつ両親媒性フラーレン誘導体を合成し、LB法によってフラーレン誘導体の配向性薄膜を作製することを着想した。親水基としては、親水性が高く、これまでに研究例の少ない硫酸基を選択した。

硫酸基を導入する方法として、ヒドロキシ基を硫酸化する方法を選択した。特に本研究では、温和な条件下でヒドロキシ基を硫酸基に置換する方法として有用である三酸化硫黄錯体による硫酸化を検討した。前駆体であるヒドロキシフラーレン誘導体については、構造の対称性やアルキル鎖の長さが膜形成に与える影響を調査するために図のような化合物を設計した。

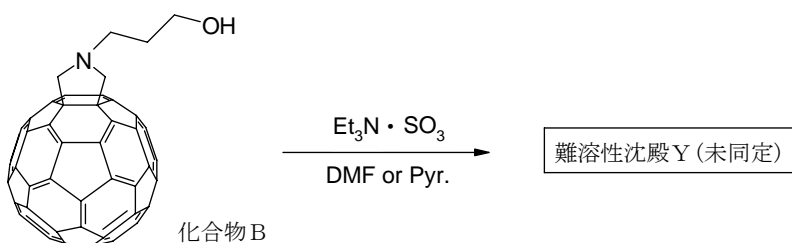
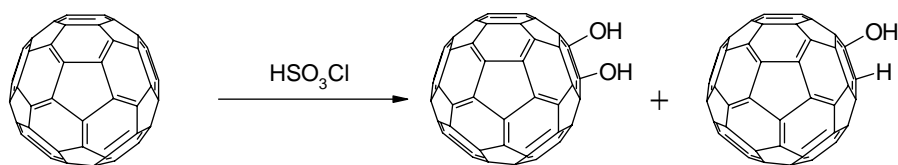
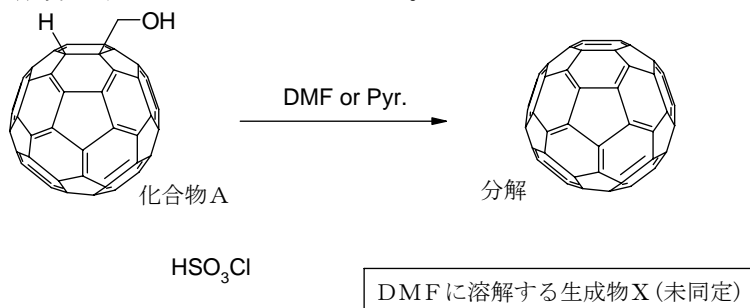


【実験】構造が非対称的な系として、フラーレンとメタノールの光化学反応によって 1,2-dihydro-1-hydroxymethylfullerene(化合物A)を合成した。DMF 中で化合物Aに三酸化硫黄トリエチルアミン錯体を作用させ、ヒドロキシ基の硫酸化を試みたところ、分解生成物としてフラーレンが得られた。一方、より強力な硫酸化試薬であるクロロスルホン酸を化合物Aに作用させたところ、DMF に溶解する生成物Xを与えた。構造が対称的な系として、Pr A to 反応によって N-(1-hydroxypropyl)fulleropyrrolidine(化合物B)を合成した。ピリジン中で化合物Bに三酸化硫黄トリエチルアミン錯体を作用させたところ、難溶性の沈殿Yが得られた。化合物Aおよび化合物Bは、質量分析の結果それぞれ M.W. = 752、821 であり、目的化合物の分子量に一致した。



【結果と考察】 三酸化硫黄による化合物Aの反応では分解生成物としてフラーレンを与えたが、DMFやピリジンなど、N原子上に非共有電子対をもつ溶媒中に化合物Aを加えた場合にも同様の結果が得られた。これは、N原子上の非共有電子対が化合物Aのプロトンを引き抜き、フラーレンへと分解しているためと考えられる。三酸化硫黄錯体を用いたヒドロキシ基の硫酸化反応は一般にDMFやピリジン中で行われるため、化合物Aのようにフラーレンに直接プロトンが結合した化合物の硫酸化には適さないことがわかった。クロロスルホン酸による反応で得られた化合物Xについては、単離・精製が不十分であり、質量分析もイオン化条件が最適化できておらず、詳細な構造は不明である。一方、フラーレンをクロロスルホン酸と反応させたところ、トルエンやメタノールに溶解する反応生成物が得られた。質量分析の結果、この化合物はヒドロキシ基がフラーレンに直接、複数個付加した化合物であると考えられる。このことはクロロスルホン酸がフラーレン骨格に対して直接反応することを示しており、クロロスルホン酸と化合物Aの生成物Xが目的の化合物ではない可能性がある。しかしながら、反応の当量やスケールを調整することで、目的化合物を得ることができると考えられるので、今後その条件を検討する必要がある。

三酸化硫黄錯体による化合物Bの反応では、化合物Aの場合のように分解生成物としてフラーレンを与えることは無かったが、トルエン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、THF、ヘキサン、メタノール、エタノール、アセトン、DMF、ピリジン、クロロホルム、ジクロロメタンいずれの溶媒にも溶解しない難溶性の沈殿Yを与えた。フラーレンの自己集合性の高さから、フラーレン自身も難溶性の沈殿を形成するので、この難溶性の沈殿Yが化合物Bの集合体であるか、あるいは反応生成物であるかは判断がつかない。いずれの難溶性成分も今後、IR吸収を測定、比較することで成分の特定を進める予定である。



2P067

ベンゾフェノン-水錯体の励起 3 重項ダイナミクス

(北大院工) 井山哲二、加藤 晃一、田地川浩人

緒言 ベンゾフェノンは、C = Oカルボニル基を持つ分子の中で、最も溶媒効果の研究がされている分子の一つである。ベンゾフェノン分子を、気相中から極性溶媒へ入れる事により、 $n-\pi^*$ 遷移は、ブルーシフトし、 $\pi-\pi^*$ 遷移は、レッドシフトする。ベンゾフェノンは、この2つの遷移のシフトが同時に観測される最もシンプルな分子である。また、電子親和力も比較的大きいため、アニオンの遷移も観測可能であり、中性およびアニオンの吸収スペクトルの研究にもすぐれている。

以前我々は、ベンゾフェノン(Bp)アニオンラジカル - 水クラスターの光電子脱離後のダイナミクスを Direct ab-initio Molecular Dynamics (MD)法で研究した。ベンゾフェノン - 水クラスターが電子補足した時間をゼロとし、



その後の溶媒和ダイナミクスを Bp の吸収スペクトル変化として追尾した。すなわち、実時間での溶媒和ダイナミクスを観測することになる。その結果、 $\text{Bp}^-(\text{H}_2\text{O})$ 1:1 錯体の場合、(1) $n\pi^*$ 、 $\pi\pi^*$ 遷移は、それぞれ、時間とともに blue-shift する、および(2)吸収スペクトルのシフトは、100-200 fs のタイムスケールで起こる、ことが明らかとなった。

本研究では、ベンゾフェノンと水(またはメタノール)からなるクラスターを初期構造に取り、励起 3 重項状態への遷移によって引き起こされる溶媒和ダイナミクスをダイレクト・アブイニシオ MD 法により明らかにする。特に、溶媒和シェル完成までのタイムスケールのクラスターサイズ依存性を明らかにする。

計算方法 ベンゾフェノンと水の錯合体 $\text{Bp}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0-3$)の構造を最適化した。計算は、B3LYP/6-31G(d)、B3LYP/6-311G(d,p)および B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで行った。ダイナミクス計算は、B3LYP/6-31G(d)レベルでの Direct ab-initio Molecular Dynamics (MD)法[1-2]にて行った。温度の揺らぎの効果は、10 K の温度の ab-initio MD 計算にて考慮し、Franck-Condon 領域での構造を発生させた。その中から、数点をサンプリングし、励起 3 重項への励起によって引き起こされる溶媒和過程をエネルギー一定の Direct ab-initio MD 法にて追尾した。

結果と考察

励起 3 重項への励起後のスナップショットを、図 1 に示す。カルボニルからの水の距離は、時間とともにほとんど変わらないが、ベンゼン環からの距離は、変化する。時間ゼロで、2.351 Å であるのに対し、376fs 後では、2.561Å へ伸び、水和構造の変化が見られた。これに対し、ベンゾフェノンに対する水の位置座標である角度()が、150 度から 110 度まで大きく変化した。これは、基底状態でカルボニルの n 軌道に配向していた水分子が、3 重項励起により、 π^* 軌道へ再配向することを示している。

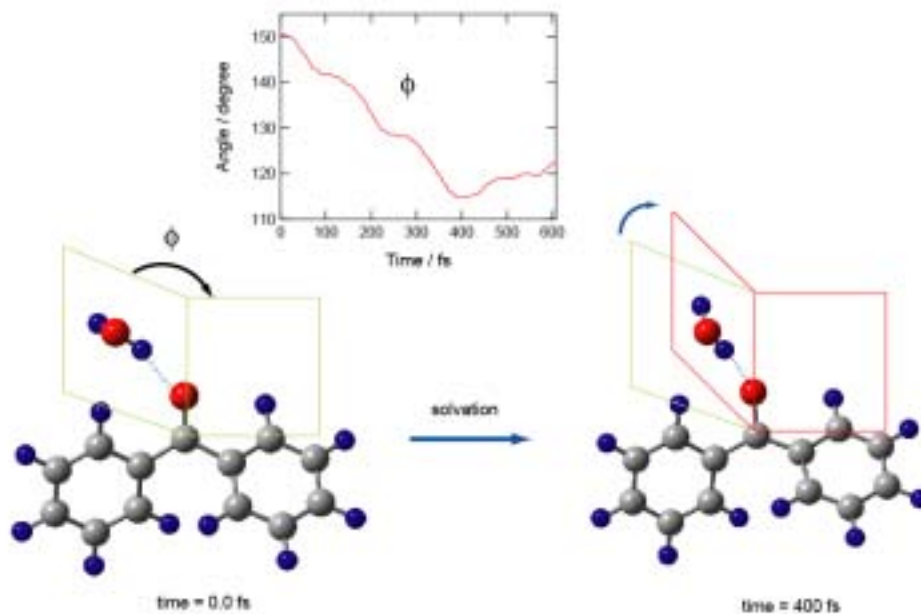


Figure 1. Snapshots of Bp(H₂O) following the electronic excitation of Bp(H₂O) to T₁ state calculated by means of direct ab-initio MD method.

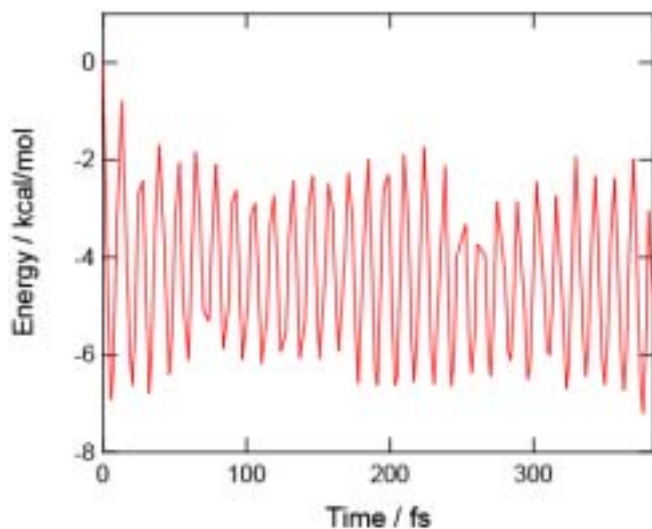


Figure 2. Time dependence of potential energy of Bp(H₂O) to T₁ state calculated by means of direct ab-initio MD method.

電子脱離直後の時間をゼロとし、溶媒和形成へ向かう構造変化にともなうポテンシャルエネルギーの経時変化を図2に示す。時間ゼロで、S₁からT₁へ遷移した点でのエネルギーをゼロエネルギーとしている。ポテンシャルエネルギーは、遷移後、急激に低下する。これは、ベンゾフェノンのC=Oカルボニルの距離が変化したためである。その後、周期的にエネルギー変化する。講演では、ベンゾフェノンの励起3重項への遷移後の構造および電子状態の変化を議論する。

References

1. H. Tachikawa, T. Iyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5806-5812 (2002).
2. H. Tachikawa, T. Iyama, K. Kato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 6008-6014 (2009).

(金沢大院・自然) 橋本 泰平

・岩山 将士・齋藤 大明・西川 清・長尾 秀実

【序】

近年のナノスケール技術の発展により、半導体や金属などで作られた十数ナノメートルの微細な粒子の生成や加工が可能になってきている。微細な粒子中の電子やホールエネルギー状態は離散的となっており、また粒子のサイズを変えることでエネルギー状態を選択的に変えることが出来るため、新規性材料として期待されている。

本研究では、ナノスケールの超伝導性を記述する pairing ハミルトニアンに外部磁場の項が加わった時の応答を Richardson 方程式を用いて求め、Al の微細粒子における超伝導状態のサイズ依存性とその応答について理論的研究を行った。

【計算】

計算モデルは、Al 原子を fcc 格子に配置した長方体モデルを用いる。ナノスケールの粒子では、フェルミ面近傍のエネルギー準位は離散的になっており、そのサイズを変えることでエネルギー準位は変化するので、本研究では底面を固定し、高さを変えることでサイズ依存性を議論した。ナノスケールの超伝導性を記述するために pairing ハミルトニアン(式 1)を用いた。

$$H = \sum_{i,\sigma}^N \varepsilon_i a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} - g \sum_{i,j}^N a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow}^\dagger a_{j\downarrow} a_{j\uparrow} \quad (1)$$

このハミルトニアンは、同じ軌道の スピンと スピンの電子が凝縮するモデルである。 g はカップリング相互作用である。その厳密解は R.W.Richardson によって導かれた方程式(式 2)で与えられる[1]。

$$1 - \sum_j^U \frac{g}{2\varepsilon_j - E_{J\nu}} + \sum_\mu^n \frac{2g}{E_{J\mu} - E_{J\nu}} = 0 \quad (2)$$

E_J は電子対のエネルギーを表す。Richardson 方程式の導出については Jan らの論文で紹介されている[2]。超伝導状態の厳密解は Richardson 方程式を解くことによって得られた(図 1)。図 2 に上記の計算モデルを用いて、Al 粒子における凝縮エネルギーのサイズ依存性を示す。エネルギー準位間隔と凝縮エネルギーの間には深い相関がある。

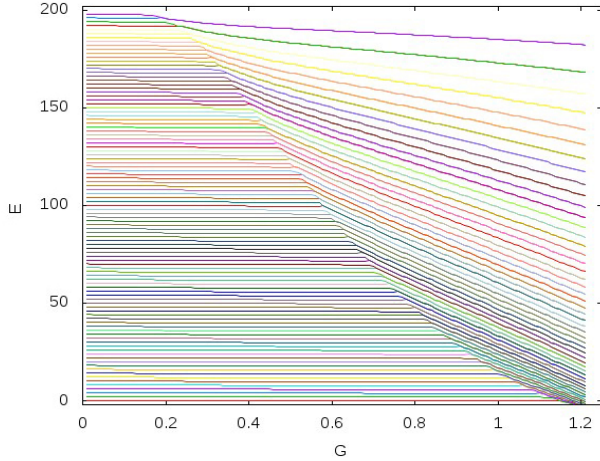


図1 超伝導状態の厳密解

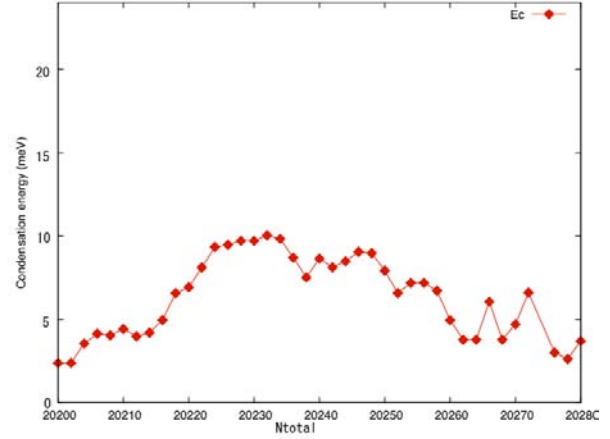


図2 凝縮エネルギーのサイズ依存性

次に、電子系の外部磁場に対する応答は、線形応答理論を用いると磁場に対する応答電流の式

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{J}_{Ai}(\mathbf{x}, t) \rangle = & -\frac{n_0 e^2}{mc} A_i(\mathbf{x}, t) \\
 & + \frac{1}{c} \int d^3 x' \sum_{j=1}^3 S_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', 0) A_j(\mathbf{x}', t) \\
 & + \int d^3 x' \int_{-\infty}^t dt' \sum_{j=1}^3 S_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t-t') e_j(\mathbf{x}', t')
 \end{aligned} \quad (3)$$

ここで S_{ij} は次のように定義される

$$S_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) \equiv \left(\frac{c}{m}\right)^2 \int_0^\beta \langle \hat{p}_j(\mathbf{x}') \hat{p}_i(\mathbf{x}, t + i\hbar\lambda) \rangle_\beta d\lambda \quad (4)$$

で求められる。(3)式を AI 微細粒子について解くことで、超伝導電流を導くことが出来る。1996年にナノスケール AI における超伝導性の実験報告がされており、バルク超伝導ギャップとの関連性が示され、バルクギャップよりフェルミ面近傍のレベル間エネルギーが大きくなると超伝導性の消失が報告されている [3, 4]。

本研究では、AI 微細粒子のそれぞれのサイズにおいて誘導される超伝導電流を見積もることで、超伝導状態のサイズ依存性を示す。これらの結果から、AI 微細粒子における超伝導状態の安定性と応答電流の関係を示すことができる。詳細な考察は、当日報告する。

【参考文献】

- [1] R. W. Richardson, *Phys. Rev.* **141** (1966) 949.
- [2] F. Braun, J. von Delft, *Institut für Theoretische Festkörperphysik, Universität Karlsruhe*, **76128** Karlsruhe, Germany(1999)
- [3] C. T. Black, D. C. Ralph, and M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 688.
- [4] D. C. Ralph, C. T. Black, and M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 3241.

Au₁₁ クラスターの配位子脱離平衡

(茨城大・理) 坂本瑛美子・糸井彩香・泉岡明

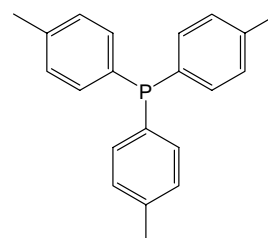
【序】金クラスターの構造や電子的性質について最近数多くの報告がなされてきた。なかでも、メタ位にトリフルオロメチルが置換した TPP が吸着した Au₁₁ クラスタ (*m*-CF₃TPPAu₁₁Cl₃) は X 線結晶構造解析も行われ、その電子状態の考察も行われている。一方、無置換の TPP が吸着した Au₁₁ クラスタは文献によって TPP₈Au₁₁Cl₃¹⁾ や TPP₇Au₁₁Cl₃²⁾ として記述されている。我々はこれまで TPP が吸着した Au₁₁ クラスタの組成を明らかにする目的で、精製を行う過程でこの 2 つの組成をとり得るということを見出した。今回、TPP₇Au₁₁Cl₃ は TPP₈Au₁₁Cl₃ からの配位子脱離平衡生成物であり、TPP₇Au₁₁Cl₃ に TPP を添加することにより、安定な TPP₈Au₁₁Cl₃ に戻ることを明らかにした。

【実験】TPP₈Au₁₁Cl₃ は文献¹⁾に従って調製した。これを THF 中で攪拌することで生成物 A 及び B を得た。MeTPP を配位子とした Au₁₁ クラスタは TPP₈Au₁₁Cl₃ の合成法を参考にして調製した。NMR スペクトルは重クロロホルム溶媒、吸収スペクトルは塩化メチレン溶媒を用いて測定した。

【結果と考察】原料を THF 中で攪拌すると各種溶媒に難溶性な生成物 A が得られた。生成物 A はクロロホルムや塩化メチレンにわずかに溶解、NMR を測定すると図 2 のように原料の TPP₈Au₁₁Cl₃ とは異なるシグナルが観測され、TPP₈Au₁₁Cl₃ と異なるクラスター (生成物 B) に変化したことがわかった。

得られた生成物 B の UV-vis スペクトルを図 3 に示す。TPP₈Au₁₁Cl₃ とは吸収が見られず、このことから生成物 B が原料とは異なるクラスターであることがわかった。生成物 B の UV-vis スペクトルは TPP₈Au₁₁Cl₃ とは吸収極大位置が異なり、(*m*-CF₃TPP)₇Au₁₁Cl₃ のものと非常によく類似していた。また、生成物 B の CHCl₃ 溶液に過剰の TPP を添加した時、数時間以内にすべて TPP₈Au₁₁Cl₃ のスペクトルへと変化した。これらのことから生成物 B は TPP₇Au₁₁Cl₃ であることがわかった。

一方、生成物 A は元素分析より TPP₇Au₁₁Cl₃ の計算値とほぼ一致した。このことから、TPP₈Au₁₁Cl₃ に THF を作用させることによって得られた生成物 A は TPP₈Au₁₁Cl₃ から TPP が 1 分子脱離した



MeTPP

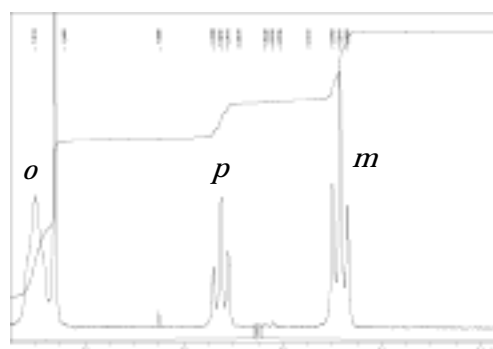


図 1. TPP₈Au₁₁Cl₃ の NMR スペクトル

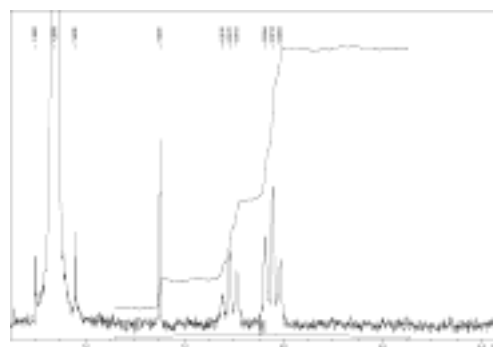


図 2. 生成物 B の NMR スペクトル

2P070

フォントラップ分光法による質量選別したクラスターイオンの光吸収測定：光解離スペクトルとの比較

(コンボン研¹、東理大²、豊田工大³)

江頭和宏¹、伊藤智憲^{1,2}、寺寄 亨³

【序】微量な気相クラスターの光吸収を高感度に観測するため、我々は、線形イオントラップを用いたレーザー分光を開発している[1,2]。質量選別した孤立クラスターイオンを線形 RF イオントラップに捕捉した上で、さらに分光測定手法としてフォントラップ分光法を適用することで、光吸収の直接測定を実現している。フォントラップ法は、試料の光吸収によって共振器の光閉じ込め寿命が短縮されることを測定原理とする計測法であり、原理的に光源の強度変動の影響を受けないために極めて高い感度を得られるのに加え、直接光吸収を観測するため、光解離分光法とは異なり、解離収率の影響を受けないという特長を有する。

今回、クロム及び銀 2 量体イオン (Cr_2^+ , Ag_2^+) を対象に選んだ。とりわけ前者に関しては、以下のような問題が挙げられている。(1) 第一原理計算によると、最安定な状態として強磁性的状態と反強磁性的状態とが近接しており、電子基底状態が実際にはどちらなのかが分かっていない。(2) 既報の光解離スペクトル[3]で、2.13 eV よりも低エネルギー側では光解離が観測されておらず、この近傍に解離閾値が存在する可能性が示唆されている。即ち、 Cr_2^+ が $\text{Cr}^*(^5\text{S})$ と $\text{Cr}^+(^6\text{S})$ とに解離するのに 2.36 ± 0.10 eV を要し[4]、これより低エネルギーの光では吸収後に解離に至らないと推測されている。本研究では、フォントラップ分光法でこの領域の光吸収の直接測定を行ない、光解離スペクトルとの比較を試みた。さらに磁場中で磁気光学分光を開始した。

【実験】実験装置の模式図を図 1 に示す。マグネトロンスパッターイオン源で生成した Cr_2^+ または Ag_2^+ を四重極質量選別器で質量選別した後、線形イオントラップに蓄積した。イオントラップは液体ヘリウムセルで覆われており、バッファヘリウムガスを液体ヘリウムで冷却して捕捉イオン種の温度を制御でき

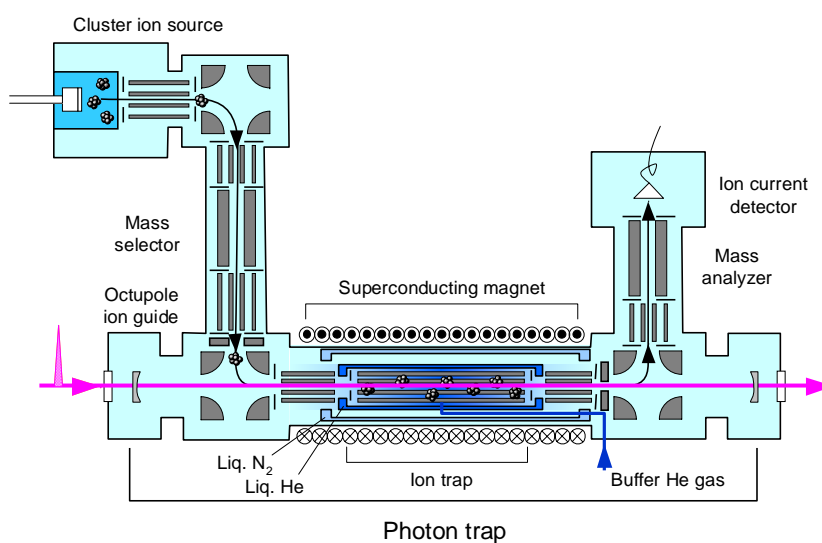


図 1 実験装置の模式図

るほか、ソレノイド型超伝導磁石で磁場の印加も可能である。光源として Q スイッチ Nd:YAG レーザーを励起源、BBO 結晶を非線形光学媒質とする光パラメトリック発振システムを用いた。フォントラップ分光法では、イオントラップを挟むように高反射率ミラーを設置して共振器を組み、レーザー光を入射して共振器の光閉じ込め寿命を測定し、試料の有無による寿命の差から光吸収量を算出した。また、光解離分光法では共振器鏡を取り除き、レーザー照射後に引き出したイオンを質量分析して、親イオンと解離イオンの強度比から光解離断面積を導出した。

【結果と考察】(1) クロム 2 量体イオン：測定はイオントラップを 10 K まで冷却した条件で行なった。図 2 に Cr_2^+ の光吸収の直接測定の結果 (白丸) を光解離分光 (黒丸) の結果と併せて示す。光解離スペクトルは、既報[3]と同様に 2.21 eV に極大を持ち、それより低エネルギー側では次第に減少する形状であった。一方、光吸収の直接測定では、反射率 99.992% の共振器鏡を用いて、吸収断面積 0.4 \AA^2 以下の極めて微弱な吸収を検出することに成功した。まだ予備的な段階だが、スペクトル形状は概ね光解離スペクトルと類似しており、光吸収後に必ず解離に至っていると言えそうである。現在、さらに磁気特性を調べるために、磁場中で入射偏光面が回転するファラデー効果に特に着目して、磁気光学効果の観測を目指して実験を進めている。

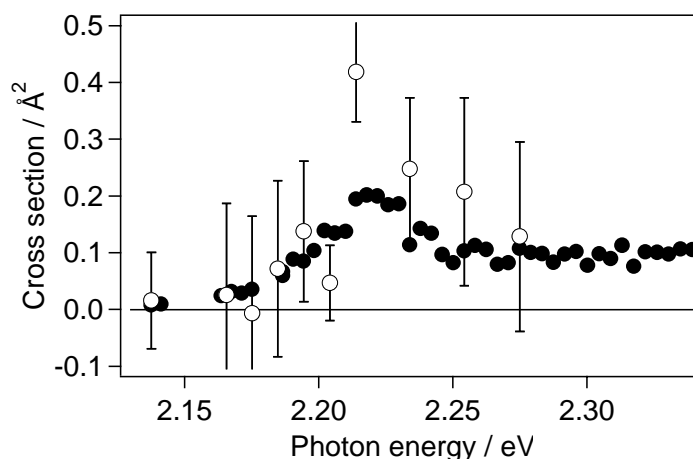


図 2 Cr_2^+ の吸収の直接測定 (白丸) 及び光解離測定 (黒丸) のスペクトル

(2) 銀 2 量体イオン：第 1 電子励起状態への 3.0 eV 近傍の遷移について室温条件で測定を行なったところ、光吸収を直接観測することができ、その吸収断面積を約 1 \AA^2 と見積もった。これは既報の光解離断面積[5]とほぼ一致し、この電子遷移が速やかに Ag 原子間結合の解離を起こすものと結論した。

[1] A. Terasaki, T. Majima, and T. Kondow, J. Chem. Phys. **127**, 231101 (2007).

[2] A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai, and T. Kondow, Eur. Phys. J. D **52**, 43 (2009).

[3] D. E. Lessen, R. L. Asher, and P. J. Brucat, Chem. Phys. Lett. **182**, 412 (1991).

[4] C.-X. Su, D. A. Hales, and P. B. Armentrout, Chem. Phys. Lett. **201**, 199 (1993).

[5] Bartels, 笠井、江頭、寺寄、近藤 第 3 回分子科学討論会 4D13 (2009).

有機単分子膜表面への 遷移金属-アニリンクラスターの固定化と水素吸着反応性

(¹慶大理工, ²JST-ERATO) ○堀内一樹,¹ 敷島真也,¹ 野口裕司,¹ 長岡修平,¹ 中嶋敦^{1,2}

【序】 遷移金属原子と π 共役有機分子からなる有機金属錯体は、中心金属原子の d 電子に由来する磁気特性や光学特性、さらには触媒作用や吸着反応性といった化学的特性を、中心金属原子の電子構造を有機配位子の相互作用を用いて制御することができるため、機能デザインできる物質系として大変魅力的である。事実、気相中で合成された遷移金属-ベンゼン多層サンドイッチクラスターは、その低次元構造に由来する光学応答・磁気特性を示すとともに、近年、理論化学計算の分野において中心遷移金属の有する新奇な化学的特性が大きな注目を集めている[1]。本研究では、気相合成した遷移金属- π 共役有機分子の有機金属錯体を有機単分子膜上に単離・担持させ、有機金属錯体の有する水素吸着形態を表面科学的手法により解明することを目的としている。

【実験】 有機単分子膜表面上に気相合成した有機金属錯体を強固に担持するため、有機単分子膜は末端（表面）をカルボキシ基によって化学修飾し、さらに錯体の配位子にはアミノ基を有するアニリンを用いることで、ソフトランディング時における単分子膜-錯体間反応によって共有結合（アミド結合）の形成を図った。自己組織化単分子膜（SAM）はピラニヤ試薬（ $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ ）により表面を化学研磨した Au(111)基板をチオール分子のエタノール溶液（0.5 mM）へ 20 時間浸漬させ、カルボキシ末端（COOH-SAM）ならびにメチル基末端（CH-SAM）の単分子膜をそれぞれ作成した。チタン-アニリン錯体： $\text{Ti}_n(\text{aniline})_m$ 正イオンはレーザー蒸発させたチタン原子にアニリン蒸気を気相反応させて合成し、四重極質量選別器によって $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 正イオンのみを質量選別したのちに ~ 20 eV の衝突エネルギーで超高真空中に設置した SAM 基板へ、基板温度 200-260 K でソフトランディングした。 $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体と基板との衝突数は、正イオンが基板上で中性化される際のイオン電流値を積算することで見積もった。SAM 基板上での $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体の幾何構造ならびに水素吸着反応性は赤外反射吸収分光法（IRAS）ならびに昇温脱離法（TPD）により検証した。

【結果と考察】 図 1 に CH-SAM 基板ならびに COOH-SAM 基板へ $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体をソフトランディングした際の IRAS スペクトルを示す。両 SAM 基板において、 $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ の波数領域に錯体のアニリン配位子の CH 変角振動に由来する 2 本のピークが観測された。 $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体の幾何構造としては、チタン原子がアニリン分子の π 電子雲に配位したハーフサンドイッチ型とアミノ基の非共有電子対に配位した N 原子配位型の二通りが考えられる。アミノ基とチタン原子が強く相互作用した場合は、NH 非対称変

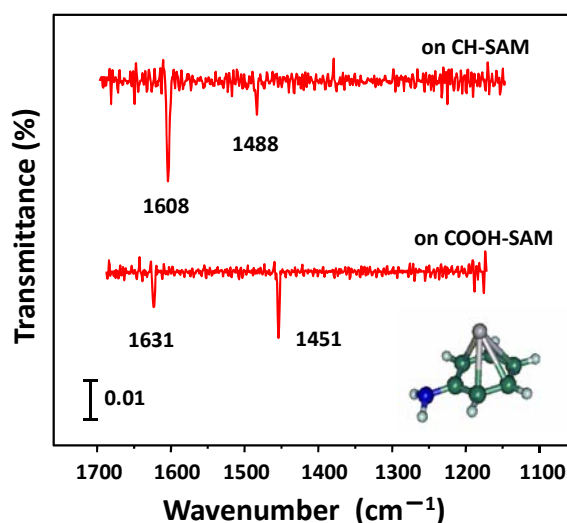


図1 SAM基板にソフトランディングした $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体のIRASスペクトル

角に由来する振動吸収が 1200 cm^{-1} 付近強く観測されるが、本実験では NH 由来のピークは検出されていないことから、チタン原子が π 電子雲に配位したハーフサンドイッチ型の幾何構造を形成していると考えられる。また、CH-SAM と COOH-SAM 基板における $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体の振動数の変化は、SAM 基板上における錯体の担持形態の違いに由来すると考えられる。昇温脱離スペクトルの測定から $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ は、CH-SAM 基板では主に SAM 内部に捕捉され、一方 COOH-SAM 基板では、ランディング時に SAM と錯体とが反応して、基板表面にアミド結合を介して固定されていることがわかった。

CH-および COOH-SAM 基板にソフトランディングした $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体に対して水素分子 (分圧: 5×10^{-7} Torr) を暴露させた際の IRAS スペクトルを図 2 に示した。基板温度は 200 K に保ち、赤外スペクトル測定では、 $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体ランディング直後の SAM 基板のスペクトルを基準に用いて差し引くことによって、水素分子吸着にともなう振動スペクトルの変化を抽出した。水素分子吸着後、錯体を担持した両基板において

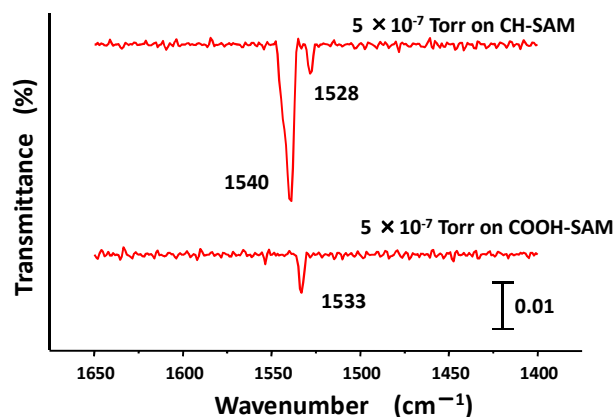


図2 水素分子蒸着後の $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ /SAM表面のIRASスペクトル

1500–1550 cm^{-1} の領域に IR ピークが検出された。密度汎関数法 (B3LYP/TZVP,6-311+G**) による基準振動解析から、これらの IR ピークは $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体に解離吸着した水素分子の Ti-H 伸縮振動に由来すると同定され、SAM 基板に固定された $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体が低温域 (200 K) にも関わらず水素を解離吸着させる高い反応性を有することがわかった。

CH-SAM にソフトランディング単離された $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体 (気相孤立系と類似) では、水素蒸着後に 2 つのピーク ($1540, 1528\text{ cm}^{-1}$) が観測されているのに対し、COOH-SAM 表面に共有結合 (アミド結合) した $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体ではピークは 1 つのみ (1533 cm^{-1}) が観測され、両者はピーク数とともに波数も異なっている。水素分子の吸着反応性は $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体の Ti 原子の電子状態に強く依存すると考えられることから、この結果は COOH-SAM と錯体間のアミド結合が Ti 原子の電子状態を変化させていることを示している。

一方、昇温脱離法によって水素吸着後の錯体の挙動を測定すると、 $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体に吸着した水素は 400 K に至るまで基板表面から脱離しなかった。本実験では SAM を形成するチオール分子は 400 K 以下にて金表面から脱離することから、この結果は $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体に解離吸着した水素分子は、錯体の Ti 原子に強固に化学結合していることを示しており、S-Au 結合 ($\sim 1.3\text{ eV}$) よりも大きな脱離の活性化エネルギーを有していることがわかる。本研究から、ハーフサンドイッチ型 $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 有機金属錯体は、CH-SAM ならびに COOH-SAM 基板上に異なる担持状態で捕捉され、それぞれ水素吸着反応性を有することが見出された。また、遷移金属の固体表面や化合物へ水素分子の解離吸着させる際には、主に高温 (300–600 K) もしくは高压 (<60 atm) 条件が必要であるが[2]、この $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ は 200 K の低温においても水素分子に対して解離吸着反応性を示すことが明らかとなった。

[1] A.K. Kandalam, B. Kiran, and P. Jena, *J Phys Chem. C* **112**, 6181 (2008).

[2] A.W.C. van der Berg, C.O. Areal, *Chem. Comm.* **6**, 668 (2008).

チタン-アニリンクラスターの幾何構造と電子構造

(JST-ERATO¹, 慶大理工²)○岩佐豪^{1,2}, 堀内一樹², 敷島真也², 野口裕司², 長岡修平², 中嶋敦^{1,2}

【序】 一次元多層サンドイッチ構造をもつ有機金属クラスターは、異方性をそそえた一次元クラスター磁石や発光体への応用 [1]、あるいは水素吸蔵物質としての可能性が期待されている [2]。当研究室では、この有機金属クラスターを機能単位に用いた表面デザイン法の構築を目的として自己組織化単分子膜 (SAM) 表面へと担持するソフトランディング法を進展させてきた [3]。最近、水素吸蔵物質として応用する目的でチタン原子とアニリン 1 分子から成る有機金属クラスターが合成され、さらに SAM 表面への担持が実現された [4]。表面担持させることによってクラスターの機能性に基づく機能性表面を実現できることに加え、赤外吸収スペクトルを利用してその構造や配向を調べることも可能になる。さらに、ベンゼン環に官能基を導入することで、有機金属クラスターの拡張性を増すことができるものの、クラスター全体の対称性は大きく崩れて、構造や電子状態が複雑化することが予想される。そこで本研究では、このチタン-アニリン 1:1 クラスターの幾何・電子構造を密度汎関数理論に基づく理論計算を用いて調べ、官能基導入による構造や電子状態の変化をスピン状態を含めて検証した。

【計算】 中性状態のチタン-アニリンクラスター、 $\text{TiC}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ にスピン多重度 $2S+1=1, 3, 5$ それぞれを課して汎関数: B3LYP、基底関数: def2-TZVP による構造最適化と振動解析を、TURBOMOLE 6.1 を用いて行った。対称性は一重項、三重項、五重項状態各々について C_s, C_1, C_s であり、虚の振動数は見られなかった。

【結果と考察】 図 1 に各スピン状態での安定構造と全エネルギーを示す。紫、灰、青、白色球はそれぞれ Ti、C、N、H 原子を表す。全エネルギーを比較すると三重項状態が最安定であり、一重項、五重項状態はそれぞれ 0.54, 0.47 eV 高いエネルギーをもつ。また、幾何構造は異なるスピン状態間で大きく変化する。特に一重項状態ではアミノ基とチタン原子が相互作用して Ti-N 結合を作り、その結果としてアミノ基はベンゼン環の平面からチタン原子側へ約 50° 変化する。三重項と五重項状態は似た構造をとり、どちらの場合もアニリンは平面構造をとるが、Ti-N 距離は五重項状態が 0.18 \AA 長い。

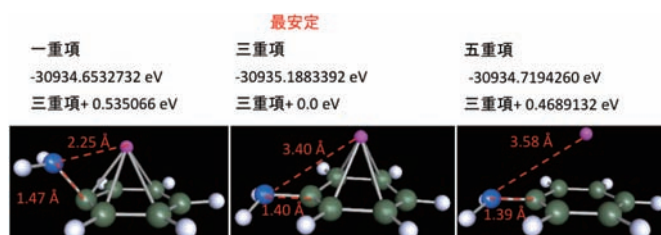


図 1 Ti-Aniline クラスターの最適化構造と全エネルギー

図 2 に HOMO-LUMO 付近の KS 軌道を示す。一重項状態の HOMO は二つの縮退した $d\delta$ 結合であるが、このうちチタン原子の $d_{x^2-y^2}$ が関与する一方の KS 軌道はアミノ基側に傾いている。ここでベンゼン環を xy 面内にとり、アミノ基の結合方向を x 軸とした。三重項と五重項状態ではアニリンは平面構造をとり、チタンとアニリンの結合はチタン-ベンゼンサンドイッチクラスターに近い構造になる。三重項状態では二つの $d\delta$ 軌道の内、 $d_{x^2-y^2}$ から一電子抜けて SOMO になり、代わりに d_{z^2} に一電子入る。後者を S1 として、KS 軌道の様子を図 2 下に示した。五重項状態では

は結合性軌道は d_{xy} のみとなり、他はチタン原子の d 軌道の成分が主になる。三重項状態に比べて五重項状態でチタン原子とアニリンの距離が伸びたのはチタン-アニリン結合性軌道から電子が抜けた結果であり、チタン原子単体としての性質が強くて高スピン状態になると考えられる。

図 3 に実験、並びに振動解析計算から求めた赤外吸収スペクトルと振動モードを示す。赤外吸収スペクトルは $1700\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲を示した。左上は赤外反射吸収分光法による実験のスペクトル [4]、上段中央が計算結果の重ね描きで、黒、赤、緑、青がそれぞれアニリン分子単体、一重項、三重項、五重項状態のチタン-アニリンクラスターのスペクトルである。右上がアニリン単体、中段は左から一重項、三重項、五重項のスペクトルで、実験のスペクトル（赤線）と重ね描きした。各ピークに対応する振動モードを下段に示した。

一重項状態は 2 つのピークを、三重項と五重項状態は 3 つのピークを示す。ピーク a (1650 cm^{-1} 付近) はアミノ基の NH 変角振動であり、b~d の振動はベンゼン環の C-H 変角振動である。ピーク a に着目すると、一重項状態では他に比べてピーク位置が 30 cm^{-1} 程度低波数側へシフトし、またそのピーク強度は他の結果より小さい。これは、一重項状態では Ti-N 間の相互作用が強いためと考えられる。事実、一重項状態の HOMO-1 はチタン原子の d_{xz} 軌道と窒素原子の p_z 軌道間の結合性軌道である。また、KS 軌道の占有数に基づいたポピュレーション解析 [5] から Ti-N 間の共有電子数を求めると、およそ 0.1 であった。この共有電子数は三重項並びに五重項状態では 0.01 程度と一桁小さく、一重項状態での強い Ti-N 相互作用を示唆している。理論予測した赤外スペクトルと実験とを比較すると、実験との対応は一重項と三重項状態が良い。以上の結果に加え、ピーク強度変化の解析を進め、合わせて当日報告する。

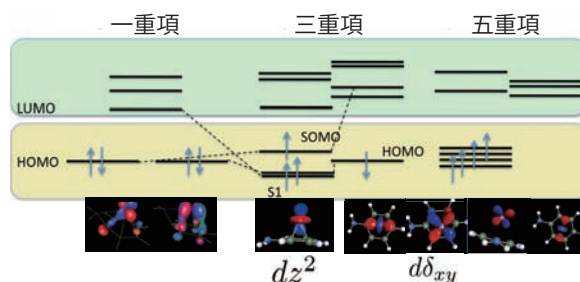


図 2 Ti-Aniline クラスターの電子構造

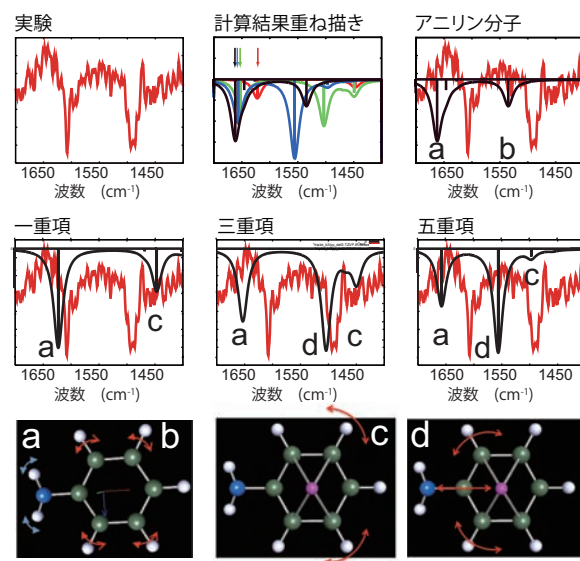


図 3 Aniline、Ti-Aniline クラスターの赤外吸収スペクトルと振動モード

- [1] A. Nakajima and K. Kaya, J. Phys. Chem. A **104**, 176 (2000).
- [2] B Kiran, A. K. Kandalam, and P. Jena, J. Chem. Phys. **124**, 224703 (2006).
- [3] S. Nagaoka, K. Ikemoto, T. Matsumoto, M. Mitsui, and A. Nakajima, J. Phys. Chem. C **112**, 6891 (2008).
- [4] 堀内一樹他、第 4 回分子科学討論会 2010 (大阪) 2P071.
- [5] C. Ehrhardt and R. Ahlrichs, Theor. Chim. Acta, **68**, 231 (1985).

異性体分離分光のための二重リフレクトロン型 イオン移動度 質量分析装置の開発

(東北大院理) ○小安 喜一郎, 大滝 智広, 美齊津 文典

【序】 イオン移動度分析法は、気相イオンの構造異性体を直接分離するための強力な手法であり、1990年代前半から気相クラスターや生体関連分子に適用されてきた[1]。この手法による異性体分離では、ドリフトセルに満たされた緩衝気体に対するイオンの衝突断面積の違いが利用されている。一方で、気相イオンの構造については光解離や衝突誘起解離を適用した研究からも知見が得られてきた。特に蛋白質では、解離生成物の質量分布から安定ユニットについて検討されている。以上のように、気相イオンの構造異性体の分離および同定に関する研究が進められている。

我々はこれまでに、イオン移動度分析法を適用した異性体分離装置を開発してきた[2]。この装置では構造異性体分離後に解離実験を適用し、サイズや構造と反応性の関係を明らかにすることを目的としている。異性体分離後の分光実験において問題となるのはドリフトセルにおけるイオン強度の減少である。我々はイオン強度の減少を抑制して、異性体に依存した C_n^+ の解離生成物の違いを観測した[2,3]。しかし、フラーレンを始めとする大サイズクラスターの解離実験においては、飛行時間の重なりが大きな問題となった。これは、クラスターイオンの時間的収束(イオン進行方向に対する収束)が検出器の位置に最適化されているために、光解離点での飛行時間分解能が不十分なためであった。

この問題を解決するために我々は、二重リフレクトロン装置を導入したイオン移動度-質量分析装置を開発した。二重リフレクトロン型質量分析装置の解離実験への適用は既にいくつか報告されている。これは、光解離実験や衝突誘起解離実験において、一段のリフレクトロンを用いた装置よりも化合物選択性が高く、構造に関する情報が多く得られるためである[4,5]。この装置では、一段目のリフレクトロンで光解離点へとイオンを収束させて解離効率を向上させることが可能である。さらに解離点でのイオン検出が可能のように設計し、対象イオンの飛行時間を明確に決定した上でパルスマスゲートによって目的のサイズを選択することが可能である。解離イオンは、親イオンとともに二段目のリフレクトロンによって検出器上へと収束させる。

今回は、本装置を用いてサイズの大きいフラーレン構造の炭素クラスター C_n^+ ($n \geq 32$) の異性体分離、ならびに光解離実験を観測して装置の性能評価を行った。

【実験装置】 本研究で製作した二重リフレクトロン型質量分析装置の概略図(平面図)を図1に示す。入射イオンビーム(A)を避けるため、分子線の折り返し平面は水平から45°傾けてある。イオンを左側上部から入射して、一段目の反射電極(B)で折り返すことによって、解離領域(D)へとイオンを収束させることが可能である。折り返し角度(α)は10°とした。このときイオンの反射方向を調整するため、イオン分子線に対する反射電極の偏向角を調整可能にした。折り返されたイオンのうち、イオンビーム進行方向に対して解離点より手前120 mmに設置したパルスマスゲート[6](C)を用いて、目的とするイオンのみを通過させることが可能である。解離点(D)には可動式の検出器を設置して、解離レーザー照射前にイオンの収束条件(加速電場や反射電極における折り返し電場)を検討し、解離反応の効率を向上させた。解離生成物は、親イオンとともに二段目の反射電極(E)で折り返し、MCP検出器(F)へと収束させて質量スペクトルを測定した。

二重リフレクトロン型質量分析計では、イオン透過領域にメッシュを用いない反射電極も利用されている[5]。メッシュを用いない場合には調整が複雑になる一方で、メッシュによる

イオン透過量の減少や電場の微細な乱れが抑制できるという利点がある[7]。加えて、リフレクトロンの電場によるレンズ効果も期待できる。メッシュを用いない場合には、電極リングの周辺では電場が歪むことが示されている[8]。そこで、イオン透過領域に対する電場の歪みの影響が小さくなるように、推定されるイオン透過領域 $\phi 30\text{ mm}$ に対して、電極リング内径を $\phi 100\text{ mm}$ として設計した。

今回は、これを以下の 3 つの部分で構成される移動度分析装置に導入した: (1)レーザー蒸発クラスターイオン源, (2)イオン移動度分析用ドリフトセル, (3)飛行時間型質量分析計パルス加速電極。また、今回対象とした炭素クラスターイオンはレーザー蒸発法を用いて生成させ、ドリフトセルへと入射してイオン移動度分析を行った後、二重リフレクトロン装置を用いて解離イオンの生成分布について検討した。

【結果と考察】 炭素クラスター C_n^+ のうち、サイズの大きいフラレーン構造($n \geq 60$)に対して光解離実験を行い、装置性能を評価した。図 2 に示すように、 C_2 の連続脱離反応による C_{n-2}^+ 系列のピークが観測された。また C_{62}^+ および C_{64}^+ の解離反応では、解離生成物のうちで安定な C_{60}^+ が特に顕著に生成することが観測された。このサイズ領域に対する光解離については以前から多くの研究が行われており[9]、本研究の結果は以前の結果を再現している。このように本研究においては、装置改良によって光解離およびパルスマスゲート適用箇所での収束が可能であり、解離生成物に対して明確な議論が可能となった。講演では、異性体分離後の光解離実験も含めて議論する。

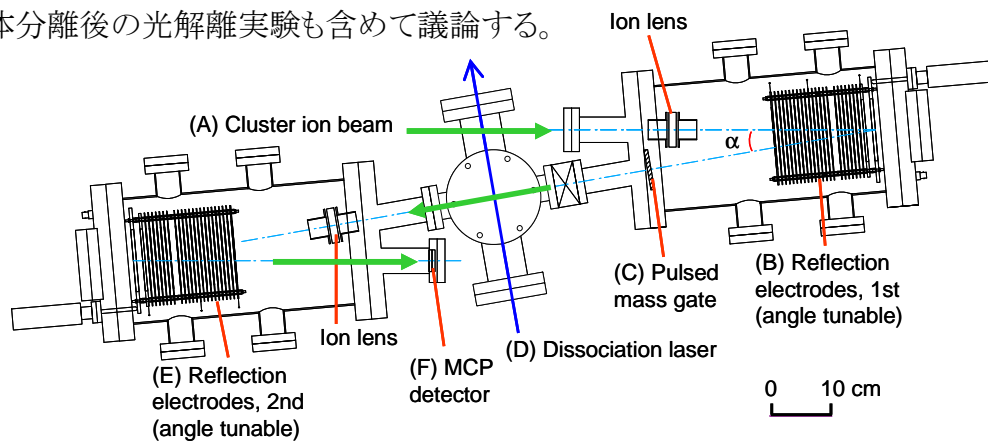


図1 二重リフレクトロン型質量分析計の概略図

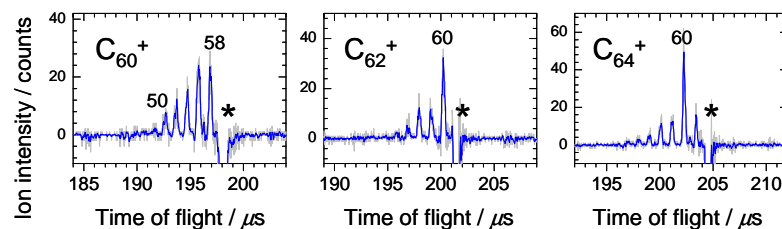


図2 C_{60}^+ , C_{62}^+ , C_{64}^+ の解離生成物の差質量スペクトル。*は親イオン。光照射前後の差スペクトルであるため、親イオンのピークが負となる。

【参考文献】

[1] G. von Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 8182.
 [2] F. Misaizu, N. Hori, H. Tanaka, K. Komatsu, A. Furuya and K. Ohno, *Eur. Phys. J. D*, **2009**, 52, 59.
 [3] 大滝, 小安, 美齊津, 本討論会講演要旨集 4D02 (2010).
 [4] D. J. Beussman, P. R. Vlasak, R. D. McLane, M. A. Seeterlin, C. G. Enke, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 3952.
 [5] A. E. Giannakopoulos, B. Thomas, P. J. Derrick *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **2002**, 73, 2115.
 [6] P. Weis, S. Gilb, P. Gerhardt and M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2002**, 216, 59.
 [7] T. Bergmann, T. P. Martin, and H. Schaber, *Rev. Sci. Instrum.*, **1989**, 60, 347.
 [8] P. R. Vlasak, D. J. Beussman, Q. Ji, and C. G. Enke, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1996**, 7, 1002.
 [9] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 220.

2P074

CdSナノワイヤの構造解析と励起子緩和の 時間分解レーザー分光による研究

(関西学院大・理工) ○東 茂希、小林洋一、玉井尚登

【緒言】

半導体ナノ粒子に特有の量子閉じ込め効果に関する研究は、特に量子ドットにおいて集中的に行われてきた。一方、一次元構造体（ナノワイヤ）の光物性の報告は数十 nm 以上の直径のものが多く、量子閉じ込め効果の強く効く励起子 Bohr 半径 (a_B) の二倍程度のサイズのものはい少ない。我々は、一次元系の光励起状態からの緩和過程や励起子移動を明らかにすることを目的として、熱配位溶媒法 (hot coordinating solvents method) を用いて、量子閉じ込め効果の強く効く CdS ナノワイヤを合成し、その光物性を時間分解発光分光法や過渡吸収分光法を用いて解析したので報告する。

【実験】

既報^{1,2)}を参考にして、溶液中の異方成長により CdS ナノワイヤを合成した。酸化カドミウム 0.50 mmol とオクタデシルホスホン酸 1.0 mmol をトリオクチルホスフィンオキシド 1.5 g に混合し、脱気した (TOPO-Cd)。トリオクチルホスフィン 1.0 g に硫黄 0.50 mmol を加え、加熱して溶解した (TOP-S)。300°C に熱した TOPO-Cd に対して、TOP-S を 2 分間隔で 4 回に分けて段階的に加えた。250°C で 2 時間加熱を継続することにより、CdS ナノワイヤを得た。

【構造解析】

FEI 社製 Tecnai G2 を用いて撮影した CdS ナノワイヤの透過電子顕微鏡像を図 1 に示す。(b) は (a) の拡大したものである。主成分としてナノワイヤが生じており、その格子縞が観測されている。直径は 3.2 ± 0.4 nm、長さは 170 ± 50 nm であった。この直径は $2 a_B = 5.6$ nm より小さいため、短軸方向における量子閉じ込め効果が期待された。なお、直径 2-3 nm の量子ドットもわずかに混在していたが、集団の光物性に対する寄与は十分小さく無視できる。以下、このサンプルに対する各種光学測定およびその解析を行った。

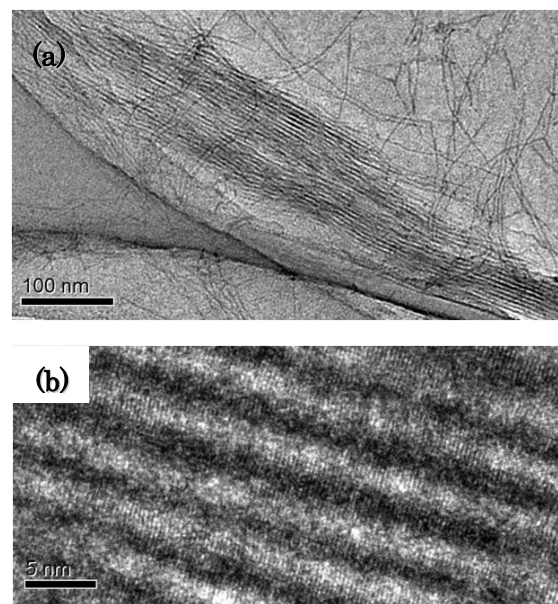


図 1 CdS ナノワイヤの TEM 像

【消失および発光スペクトル】

CdS のトルエン溶液中における消失スペクトルおよび発光スペクトル(励起波長 400 nm)を図 2 に示す。バルク CdS のバンドギャップ 2.5 eV に相当する 500 nm より短波長側に、436 nm の励起子吸収ピークおよび 445 nm の励起子発光ピークが見られた。Stokes Shift は極めて小さい。このことは本サンプルが短軸方向に量子閉じ込め効果を受けているということを示唆している。一方、690 nm にブロードな発光ピークが観測されており、これはトラップによる発光であると示唆される。

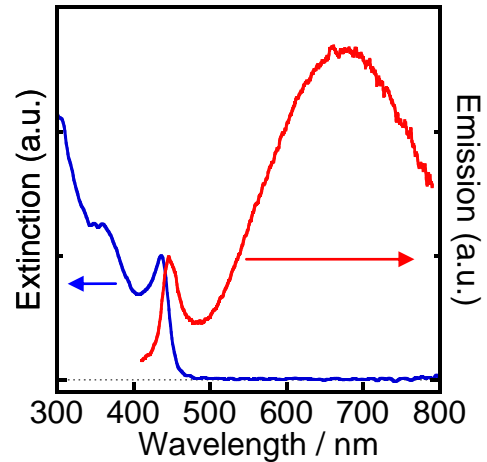


図 2 消失および発光スペクトル

【過渡吸収測定】

CdS ナノワイヤのトルエン溶液の過渡吸収スペクトルのピークは、定常光の消失スペクトルに相当する 434 nm の波長にブリーチングを示した。その波長で観測された過渡吸収ダイナミクスを図 3 に示す。励起光強度を上げると速い緩和成分が観測される。この減衰曲線を複数指数関数で解析すると、その時定数は 1500 ps および 0.8 ps であった。この超高速の励起子緩和は、ナノワイヤ内に生じた複数の励起子の間の相互作用（オージェ過程等）によるものと考えられるので、この時間スケールで励起子がナノワイヤ内を移動しているということが示唆される。当日は、CdS ナノワイヤの時間分解発光分光の解析結果についても併せて報告する予定である。

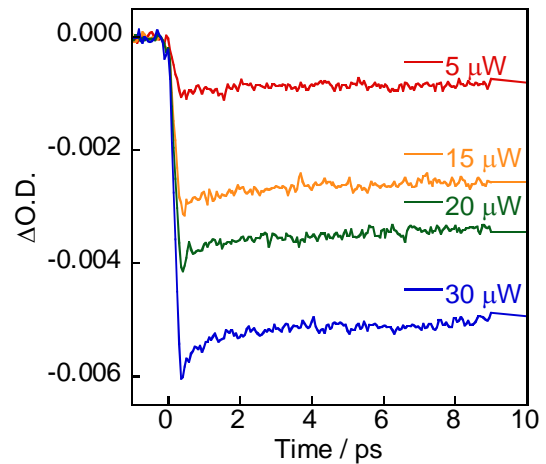


図 3 434 nm における過渡吸収ダイナミクスの励起光強度依存性

【文献】

- 1) Lifei Xi, Winnie Xiu Wen Tan, Chris Boothroyd, Yeng Ming Lam, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5444-5452
- 2) Chia-Cheng Kang, Chih-Wei Lai, Hsin-Chieh Peng, Jing-Jong Shyue, Pi-Tai Chou, *small* **2007**, 3, No. 11, 1882-1884

チオラート保護銀クラスターにおける安定組成と構造

(東理大院総合化学¹⁾・北大触媒セ²⁾) ○新井梨央¹⁾・佃達哉²⁾・根岸雄一¹⁾

【序】

チオラート(RS)によって保護された金属クラスターは、バルク物質では見られない少数多体系特有の構造・物性を発現させることから、新規機能性材料の構成単位として大きな注目を集めている。なかでも、熱力学的、化学的に高い安定性を示すクラスターは材料として有望である。近年の単離・構造評価技術の飛躍的な向上により、金クラスターについては、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{59/60}$ などが安定組成であることが明らかにされ[1-3]、これらのクラスターについてはその幾何構造や安定化の起源についても深い理解が得られつつある。一方、同族元素からなる銀クラスターについては表面吸着分子のラマン散乱強度を著しく増大する効果を有することから、高感度センサーなどへの応用が期待されているものの、サイズ制御されたクラスターの合成法は未だ確立されておらず、その安定組成や幾何構造についても未解明な部分が多い。本研究では、4-*tert*-ブチルベンジルメルカプタン(BBSH)によって保護された銀クラスター(Ag:SBB)を対象に、その安定組成の決定に取り組んだ。また、得られた安定クラスターの幾何構造についても検討したので報告する。

【実験】

硝酸銀と BBSH の反応により生成した Ag(I)-SBB 錯体を低温下にて NaBH_4 により化学的に還元することで Ag:SBB を調製した。調製溶液を真空乾燥させた後、これに過剰量の BBSH を加えて 60°C で加熱することで安定種への変換を行った。反応過程を高速液体クロマトグラフィーのサイズ排除モード(GPC)およびエレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析により追跡した。24 時間反応後の生成物(1)を ESI 質量分析、レーザー脱離イオン化(LDI)質量分析、粉末 X 線構造解析(XRD)、高分解能電子顕微鏡観測(HRTEM)などにより評価した。

【結果及び考察】

BBSH によるエッチング反応で得られた生成物のクロマトグラムを図 1(a)に示す。生成物の保持時間は時間の経過とともに徐々に短時間側へシフトし、24 時間反応後には保持時間は 32.5 分となった。こうした保持時間のシフトは 24 時間の反応時間を境に観測されなくなった。同様の現象は ESI 質量分析においても観測された。図 1(b)に、生成物の正イオン ESI 質量スペクトルを示す。調製直後には質量領域が 8 kDa 程度の位置にブロードなピークが観測されたが、時間の経過とともにこの質量領域のイオン強度が大きく減少し、高質量側にて複数のピークが現れた。ピークの分布は反応時間とともに徐々に高質量側へとシフトしたが、こうしたピークシフトは 24 時間の反応時間を境に観測されなくなった。

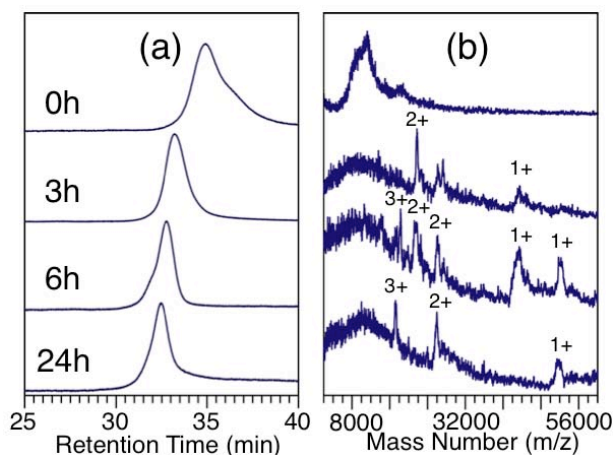


図 1. 反応生成物の(a)クロマトグラムと(b)正イオン ESI 質量スペクトル。

これらの結果は、本実験条件では 24 時間程度の反応で生成物が安定種へと変換されたことを示している。24 時間反応後の生成物(1)の ESI 質量スペクトル(図 1(b))から、安定種はおよそ 52 kDa の分子量を有していることが分かった。

こうして得られた安定種の銀コアの酸化状態を粉末 X 線回折により評価した。図 2 に 1 の粉末 X 線回折パターンを示す。1 の回折ピークは銀表面のそれと類似した位置に観測され、酸化銀(Ag_2O)のそれとは大きく異なったものとなった。このことから、1 の銀コアは酸化されていないことが分かった。

次に、銀コアの周りを覆うチオールの数について調べるため、1 の LDI 質量スペクトル(解離スペクトル)を測定した。図 3 に 1 の正イオンモードの LDI 質量スペクトルを示す。質量領域が 34 kDa 付近に幅広いピークが観測された。このピーク位置は ESI 質量スペクトルにて観測されたピーク位置(52 kDa; 図 3(上))と比べると 18 kDa 程度低質量側へとシフトしている。同族元素の金からなるチオラート保護金クラスターについては、レーザー照射により保護配位子の C-S 結合が選択的かつ効率良く解離することが報告されている[4]。チオラート保護銀クラスターについても同様な解離が生じると仮定すると、約 18 kDa の質量の減少はおよそ 120 個の BBS の C-S 結合の解離に相当する。すなわち、1 には約 120 個の BBS が含まれていると考えられる。これらの結果より、安定種 1 は $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$ の化学組成を有していると結論した。

1 の幾何構造について調べるため、HRTEM 像を観測したところ、1 の銀クラスターコアは 5 回対称性をもつことが明らかになった(図 4(a))。チオラート保護金クラスターについては、5 回対称の金コアの周りを複数の金チオラートオリゴマーが覆った構造を取っていることが明らかにされている[3,5,6]。1 の界面構造については現状では明らかになっていないが、1 についてもチオラート保護金クラスターと同様な幾何構造を取っていることが予想される。

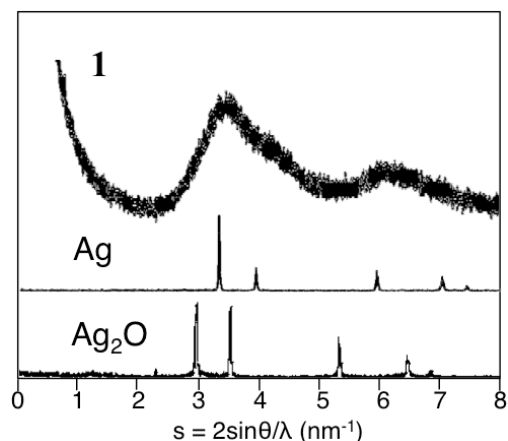


図 2. 1 の粉末 X 線回折パターン.

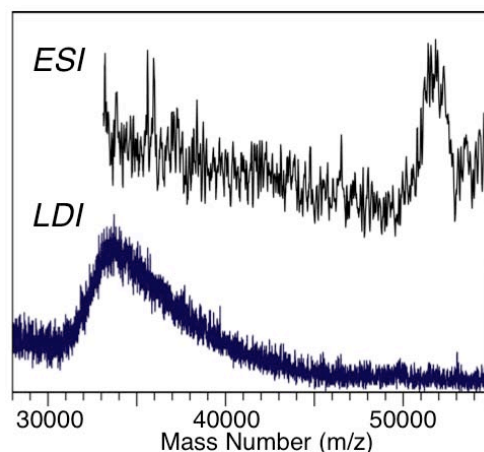


図 3. 1 の正イオン LDI 質量スペクトル.

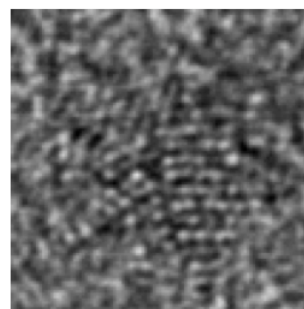


図 4. 1 の HRTEM 写真.

- [1] Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11322.
 [2] N. K. Chaki, Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Shichibu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8608.
 [3] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430.
 [4] Z. Wu, C. Gayathri, R. R. Gil, R. C. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6535.
 [5] M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754.
 [6] H. Qian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8280.

CdTe/CdS ナノ結晶の合成とその光物性

(関西学大院理工) ○松本祐亮・小林洋一・玉井尚登

【序論】電子と正孔をボーア半径以下に閉じ込めた半導体量子ドット(QDs)では、閉じ込め効果によって原子のように離散的なエネルギー準位をもつことが知られている。QDsは吸収断面積が大きいこと、また吸収、発光波長を粒子サイズによって制御出来ることなどから、生体標識や太陽電池、レーザーなどへの応用が期待され、様々な研究が行われてきた。近年では合成法の進展とともに、複数の無機化合物を用いて QDs の組成や表面構造を変化させ、光物性を制御する研究が盛んに行われている。例えば、QDs(コア)を別の化合物(シェル)で覆ったコア/シェル型 QDs がある。コア/シェル型 QDs には、電子と正孔をコアに閉じ込める Type I と電子と正孔のどちらかをコアに、もう一方をシェルに閉じ込める Type II がある。シェルで覆うことにより、表面欠陥へのトラップが抑制され、発光量子収率や安定性の向上が期待されるだけでなく、QDs 内の電子と正孔の空間分布を制御することもできる。また、2 元系の化合物に新たに一つ元素を加えた混晶 QDs を合成することにより、2 元系よりも幅広い波長範囲で吸収、発光波長を制御したり、界面勾配を作ることにより Auger 再結合と呼ばれるキャリアロス過程を抑制したりすることが可能になっている。現在コア/シェル QDs はコアに CdSe、シェルに CdS、ZnS、ZnSe 等を用いて合成したものが多く報告されており、それ以外の化合物 QDs に関してはまだ報告例が少ないのが現状である。本実験では界面活性剤に 4-mercapto-1-butanol (4MB)を用いて合成した混晶 QDs とコアに CdTe、シェルに CdS を用いた QDs の合成を行い、過渡吸収分光と発光寿命測定を用いてそれらの励起状態ダイナミクスを調べたので報告する。

【実験】本実験では二種類の CdTe/CdS QDs の合成を行った。まず一つ目は界面活性剤として 4MB を用いた^[1]。二つ目は界面活性剤として 3-mercaptopropionic acid (MPA)を用い、硫黄源としてチオ尿素を用いて合成を行った^[2]。それぞれの QDs を吸収、発光スペクトル測定、透過型電子顕微鏡(TEM)などを用いて構造解析を行った後、過渡吸収分光、発光寿命測定を行い、それらの光物性を調べた。

【結果・考察】図 1 に 4 MB を用いて合成した QDs の吸収、発光スペクトルを示す。QDs はキャリアの閉じ込め効果によりサイズに応じた吸収スペクトルを示す。還流前は 329 nm の吸収ピークのみが観測されたが、還流をするとそ

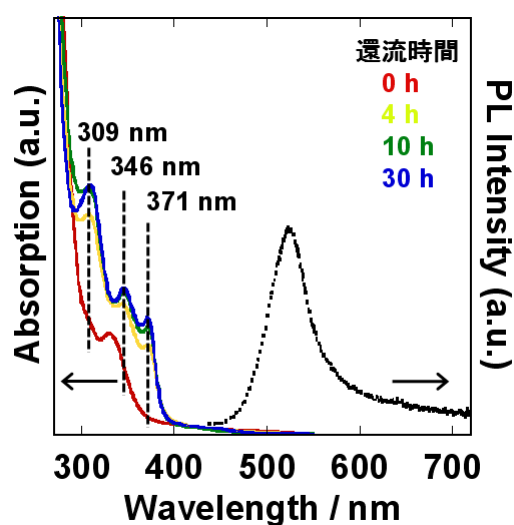


図 1 4MB を用いて合成した QDs の吸収、発光スペクトル(還流時間は合成した溶液を加熱した時間)

のピークは消えて、309, 346, 371 nm の新しい吸収ピークが観測された。これらのピークは還流を続けても全く変化しなかった。TEM を用いて粒径の解析を行うと、2 nm 以上の粒子が観測された。粒径と吸収スペクトルとの関係が CdS に類似していること、また Te を導入せずに実験を行った場合ピークが観測されなかったことから、これらは $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ の混晶 QDs であることが考えられる。

MPA を保護剤として合成した CdTe/CdS コアシェル QDs の吸収、発光スペクトルを図 2 に示す。吸収、発光スペクトルともに、硫黄源を加えてからの加熱時間の増加に伴って長波長シフトした^[3]。これは CdTe QDs に存在していた電子、正孔の波動関数が CdS シェルに浸み出すことにより安定化したためだと考えられる。CdS シェルによる CdTe QDs 表面の修復により、発光量子収率が 5 % から 30 % まで増加した。CdTe/CdS コアシェル QDs の発光寿命ダイナミクスを図 3 に示す。シェルが厚くなるに従って、表面トラップ由来と考えられる早い緩和成分が減り、発光寿命が長寿命化した。

発表では、それぞれの CdTe/CdS QDs について、より詳細な構造解析を行うと共に、時間分解分光の結果についても発表する予定である。

【参考文献】

- [1] N. Gaponik *et. al.*, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7117-7185.
- [2] F. D. de Menezes *et. al.*, *Microelectron. J.* **2005**, *36*, 989-991.
- [3] H. Peng *et. al.*, *J. Lumin.* **2007**, *127*, 721-726.

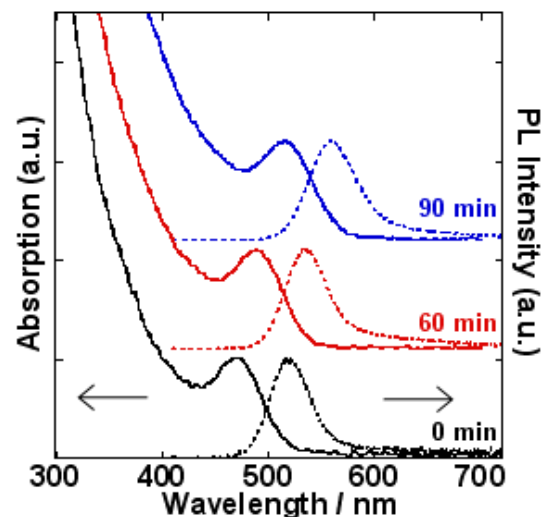


図 2 MPA を用いて合成したコア/シェル QDs の吸収、発光スペクトル(数字は硫黄源を入れた後の加熱時間)

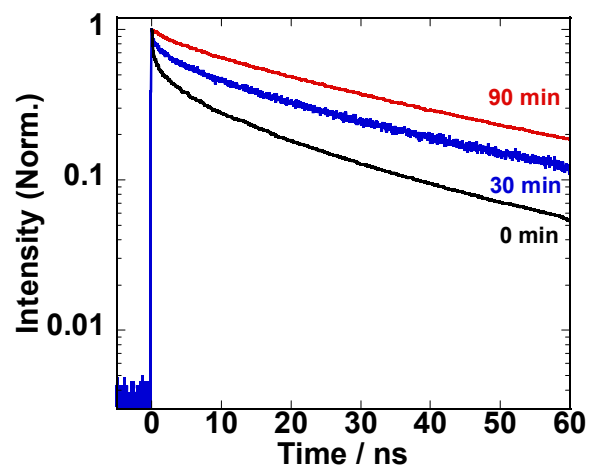


図 3 MPA を用いて合成したコア/シェル QDs の発光寿命(数字は硫黄源を入れた後の加熱時間)

数 K の単一分子分光法による光合成アンテナタンパク質の 発光励起スペクトルに現れる構造変化の起源探求

(総研大・学融合センター¹、名工大院・工²、総研大・先導研³、東工大院・理⁴)

○大友 康平¹、出羽 毅久²、南後 守²、渡辺 正勝^{1,3}、松下 道雄⁴、藤芳 暁⁴

【序】生理条件下、タンパク質は様々な準安定構造をとりながら生理機能を呈している。よって、生理機能を理解する上で、準安定構造の研究は重要である。しかし、準安定構造を行き来する際のタンパク質の局所構造変化は不均一であり、集団平均においては情報が埋もれ、実験的に知見を得ることが困難な場合がある。このような背景から、液体ヘリウムで数 K に急冷したタンパク質中の発色団の電子状態変化に由来する電子吸収波数の変化（スペクトル拡散）を時系列で追跡できる単一分子分光法が注目を集めている [1]。近年、小井川らは、紅色細菌の光捕集を担うタンパク質-色素複合体 light-harvesting 2 (LH2) 複合体 (図 1 (a)) を試料として、液体ヘリウム低温下の単一分子分光法を適用した [2]。小井川らは周囲の温度変化（数十 K）が単一複合体のスペクトル拡散に与える影響を検証し、色素のスペクトルの時間変化を通じて、その近傍のタンパク質を含む局所構造変化を検知できることを示した。

LH2 複合体には色素として 27 個のバクテリオクロロフィル *a* (BChl*a*) が含まれており、結合部位の違いから、9 個が B800 帯、18 個が B850 帯と呼ばれる吸収帯を形成する (図 1 (a))。LH2 複合体の B800 帯の発光励起スペクトルの時間平均を図 1 (b) に示す。発光励起スペクトルは測定対象からの発光強度を励起レーザー波長の関数として描いたもので、吸収スペクトルと等価とみなせる。1.5 K における単一 LH2 複合体の B800 帯 (図 1 (b) 下段) の線幅は、集団平均のもの (図 1 (b) 上段) や、77 K のもの (図 1 (b) 中段) と比べて十分に細い。図 1 (b) 下段のスペクトルの時間平均において、各色の矢印で示した吸収帯の重心の時間変化を追跡したものを図 1 (c) に同色で示す。図 1 (c) のように、数 K においては個々の BChl*a* を識別して時系列追跡することが可能である。これは、B800 帯を形成する BChl*a* の各々の距離が十分に離れていることから、光励起が個々の BChl*a* に局在していることに起因する。小井川らは、同一 LH2 複体内に温度依存的にスペクトル拡散頻度を変える BChl*a* と、スペクトル拡散頻度が温度に依存しない BChl*a* の 2 種類が存在することを見出した。スペクトル拡散を引き起こす構造変化の起源は未だ研究途上であり、本知見は重要である。しかし、LH2 複合体が曝されている温度を数十 K の範囲で変化させる手法は、ある温度からある温度へ変化させる際、約 1 時間を要するという欠点を持つ。タンパク質の準安定構造は常に自発的に変化している点からみても、この過程は速やかであることが望ましい。そこで発表者らは、液体ヘリウム中の同試料に対し、水の変角振動に共鳴する波長の中赤外光を照射し、溶媒を通じて局所的に LH2 複合体に熱揺動を与える光学系の開発を試みた。今回開発した励起光と中赤外光を同軸で入射できる光学系を用い、B800 帯のスペクトル拡散に熱が与える影響を検証した結果を本発表にて報告する。

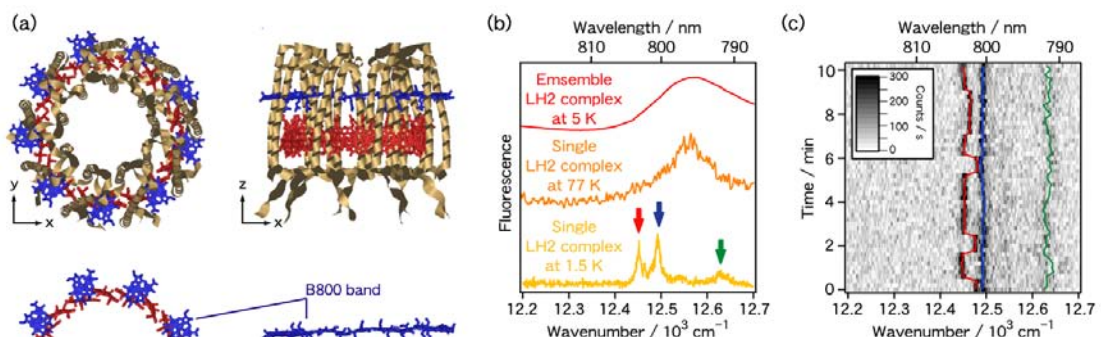


図 1. 紅色細菌 *Rhodobacter Sphaeroides* 由来 LH2 複合体の立体構造 (PDB code: 2FKW) と B800 帯の発光励起スペクトル。(a) 上段: タンパク質主鎖構造と発色団 BChl*a* の立体配置, 下段: BChl*a* のみの立体配置。(b) 発光励起スペクトルの時間平均 (上段: 5 K における LH2 複合体の集団平均, 中段: 77 K における単一 LH2 複合体, 下段: 1.5 K における単一 LH2 複合体)。(c) (b) の 1.5 K における単一 LH2 複合体の発光励起スペクトルの時間変化。

【実験】約 30 pM の紅色細菌 *Rhodobacter Sphaeroides* 由来 LH2 複合体の界面活性剤ミセル水

溶液を CaF_2 基板にスピンドットし、超流動液体ヘリウムで 1.5 K に急冷したものを試料とし、一体成形反射対物レンズ [3] を用いた自作のレーザー走査型共焦点顕微鏡 (図 2) で発光励起スペクトルを測定した。本光学系は近赤外光源である Ti-Sa レーザーの直線偏光を B800 帯励起光源とし、中赤外光源である量子カスケードレーザーの円偏光を試料に同軸入射することで、LH2 複合体の B800 帯の発光励起スペクトルに与える中赤外光による熱揺動を液体ヘリウム低温下において検証することが可能である。

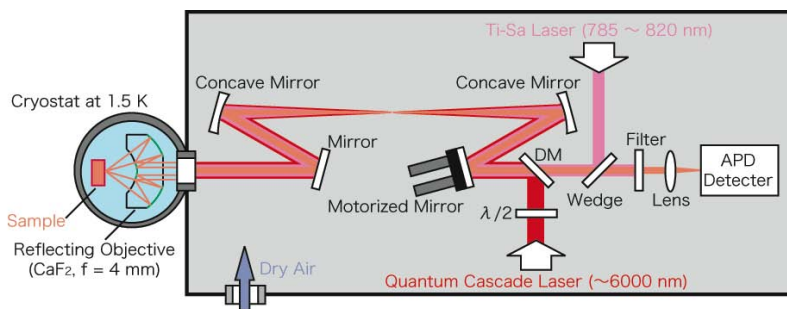


図 2. 測定に用いた自作レーザー走査型共焦点顕微鏡の概略。二光線 (近赤外光源として Ti-Sa レーザー、中赤外光源として量子カスケードレーザーを使用) を同軸に合わせ、平行光として超流動液体ヘリウム (1.5 K) で充たされたクライオスタット内へ導き入れ、 CaF_2 製、焦点距離 4 mm の一体成形反射対物レンズで回折限界まで絞り、試料に入射する。蛍光は再度一体成形反射対物レンズで集光し、平行光として光路を逆行させ、蛍光以外をダイクロイックミラーにて反射することで除去した後、APD 検知器に導く。

【結果と考察】 1.5 K における単一 LH2 複合体に熱揺動を与え、B800 帯の発光励起スペクトルを測定した結果を図 3 に示す。近赤外光のみで励起したスペクトルの各吸収帯の重心の時間変化を追跡したところ、青線で重心を示した BChla はほぼ一定の吸収帯を持ち、赤線の BChla はスペクトル拡散により 2 つの吸収帯を行き来する様子が読み取れた (図 3 (a))。これは、青線の BChla は 1.5 K において、1 つの準安定構造をとるのに対し、赤線の BChla は局所構造変化を経て、2 つの準安定構造をとることを示している。一方、熱揺動を与えた際のスペクトルの時間変化を近赤外光のみで励起したものと比較すると、青線の BChla の時間変化に有意差がみられなかったのに対し、赤線の BChla はスペクトル拡散頻度が増大し、2 つの準安定状態を頻繁に行き来する様子が読み取れた (図 3 (b))。この違いはスペクトルの時間平均にも現れており、青線の BChla に対応する青矢印で示した吸収帯は熱揺動の有無に関わらずほぼ同じ形状であるのに対し、赤線の BChla に対応する赤矢印で示した 2 つの吸収帯は熱揺動により強度比が変化していた (図 3 (c), (d))。また、77 K における単一 LH2 複合体のスペクトル (図 1 (b) 中段) における B800 帯の線幅と比較しても、LH2 複合体は中赤外光による熱揺動で、少なくとも 77 K までは温められていないことがわかる。なお、同試料に中赤外光照射、非照射を連続で数回繰り返しても、本結果は再現された。LH2 複合体の立体構造 (図 1 (a)) において、B800 帯を形成する 9 つの BChla は全て等価である。しかし、図 3 にスペクトルを示した単一複合体中には、非熱依存性の BChla と、準安定構造を変化させる頻度が熱揺動により高くなる BChla の 2 種類が含まれている。LH2 複合体中の BChla の基底状態には、周囲の環境の差異により様々なエネルギー準位が存在し、準位間には 1.5 K では越えることの困難なポテンシャル障壁が存在する。後者の BChla はこのようなポテンシャル障壁を越えることのできる熱エネルギーを中赤外光から獲得し、スペクトル拡散頻度を増大させたものと推測できる。本結果は小井川らの報告と矛盾しない。本研究により、温度 1.5 K の単一 LH2 複合体に対し、可逆的に熱揺動を与えることができる光学系が完成した。今後、本光学系を用いてスペクトル拡散の起源探求を推し進める予定である。

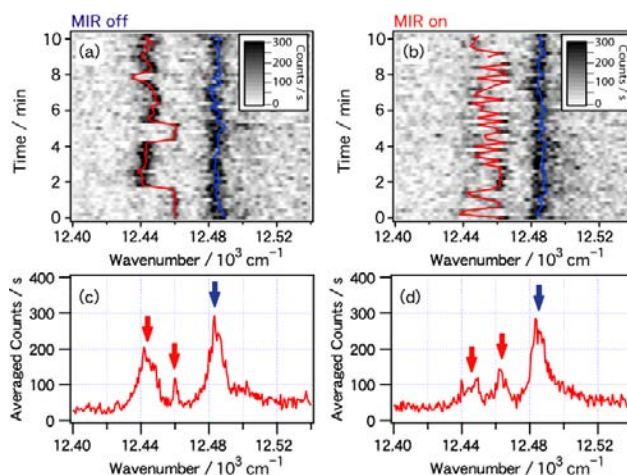


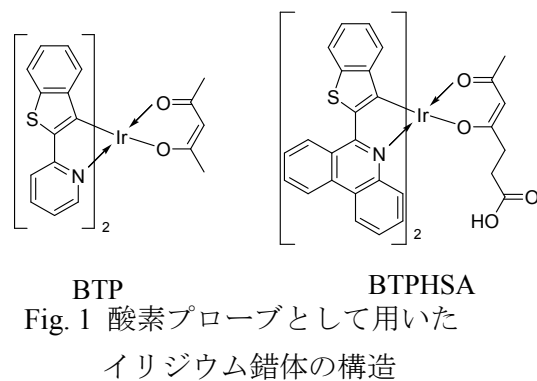
図 3. 1.5 K における単一 LH2 複合体の発光励起スペクトルの熱依存性。(a) 近赤外光のみで励起した単一 LH2 複合体の発光励起スペクトルの時間変化。(b) (a) の時間平均。(c) 中赤外光を同軸で入射した単一 LH2 複合体の発光励起スペクトルの時間変化。(d) (c) の時間平均。

- [1] van Oijen, A.M., Ketelaars, M., Köhler, J., Aartsma, T.J., and Schmidt, J. *Science* 1999, 285, 400.
 [2] Oikawa, H., Fujiyoshi, S., Dewa, T., Nango, M., and Matsushita, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 4580.
 [3] Fujiwara, M., Fujiyoshi, S., and Matsushita, M. *J. Opt. Soc. Am. B* 2009, 26, 1395.

イリジウム錯体のりん光を用いた*in vivo*酸素濃度計測

(群馬大 ATEC*, 群馬大院・工**, 群馬大・生調研***) ○小林 敦*, 吉原利忠**, 穂坂正博***, 竹内利行***, 飛田成史**

【序】イリジウム錯体は、室温において強いりん光を与えるため、有機 EL 用発光材料として注目されている。しかし、りん光は酸素によって顕著な消光を受けるため、イリジウム錯体を有機 EL 用発光材料として応用するには酸素から遮断する必要がある。一方、我々は、この酸素消光現象を逆に利用して、イリジウム錯体のりん光を用いて生体中の癌などの低酸素組織を可視化する方法を開発した[1]。イリジウム錯体としては、組織への透過性に優れた赤から近赤外の発光を与える BTP および BTPHSA (Fig. 1) を用いた。本研究では、癌組織が正常組織に比べて低酸素状態にあることをより定量的に明らかにするため、担癌マウスに BTP または BTPHSA を投与し、癌組織および正常組織の発光寿命測定を行った。



【実験】*in vivo* 発光寿命測定には Fig. 2 に示す装置を用いた。二分岐ファイバを用いることにより、マウスの体の任意の点について発光寿命を測定することができる。励起光には Nd³⁺:YAG laser の第 2 高調波 (532 nm, 15kHz) を用いて、時間相関単一光子計数法に基づいて発光減衰を測定した。担癌マウスの尾静脈からイリジウム錯体 250 nmol (Dimethylsulfoxide : 生理食塩水 = 1:9) 溶液 100 μl を投与し、2 時間後に癌組織と正常組織の発光寿命測定を行った。

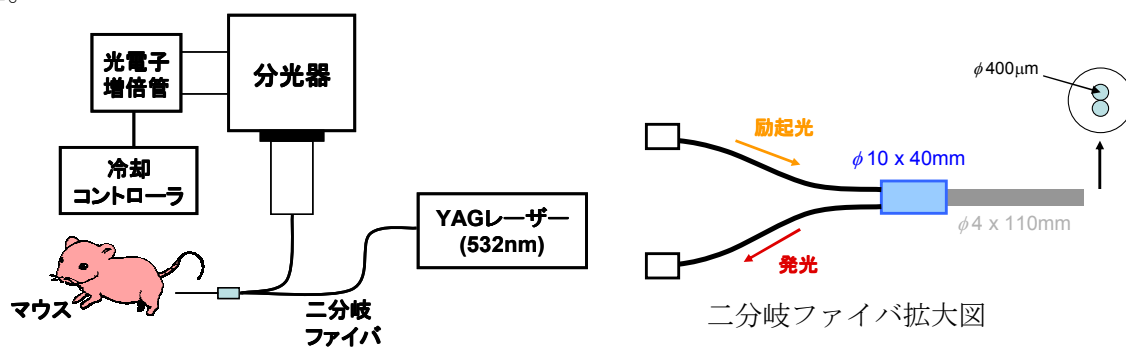


Fig. 2 *in vivo* 発光寿命測定装置

【結果と考察】 Fig. 3 に BTP, BTPHSA を投与した担癌マウスの癌組織, 正常組織の発光減衰曲線を示す。寿命が数 10 ns 以下の成分は、マウスの自家蛍光による。イリジウム錯体による長寿命発光減衰を解析した結果、どちらも 2 成分の寿命が得られた (Table 1)。2 成分の寿命から平均寿命 $\langle \tau \rangle$ を求めたところ、どちらのプローブを用いた場合も癌組織の方が正常組織に

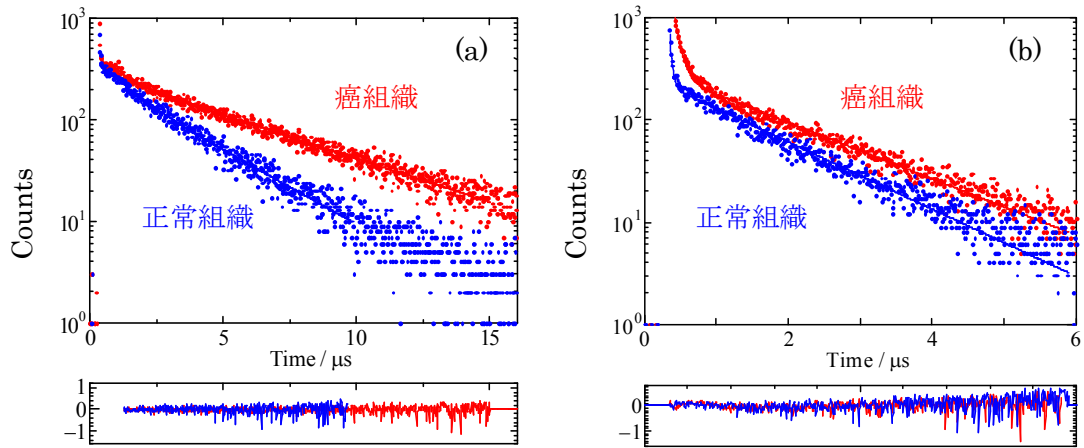


Fig. 3 マウスの癌組織および正常組織における発光減衰曲線。(a)BTP を投与したマウス, (b)BTPHSA を投与したマウス。

比べて長寿命となった。次に以下に示すStern-Volmerの式より酸素濃度を求めた。

$$\frac{\tau_p^0}{\tau_p} = 1 + k_q \tau_p^0 pO_2 \quad (1) \quad pO_2 = \frac{1}{k_q} \left(\frac{1}{\tau_p} - \frac{1}{\tau_p^0} \right) \quad (2)$$

ここで pO_2 は酸素分圧, τ_p^0 は脱気下におけるりん光寿命, τ_p は酸素分圧 pO_2 でのりん光寿命, k_q は消光速度定数である。これまでの研究で, BTP は細胞内の主に小胞体膜に局在することが分かっている。BTP, BTPHSA の τ_p^0 , k_q をマウス生体内で求めることは困難であるため, オルガネラ膜のモデルとして DMPC 膜に取り込まれた BTP, BTPHSA の τ_p^0 , k_q を用いた。DMPC 膜中(35°C)の BTP, BTPHSA の τ_p^0 は, それぞれ, 6.0 μ s, 2.1 μ s, k_q は $1.2 \times 10^4 \text{ mmHg}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $7.6 \times 10^3 \text{ mmHg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。これらのデータと $\langle \tau \rangle$ を BTP, BTPHSA を投与したマウスのどちらも癌組織では正常組織と比較し, 酸素濃度が低くなった。しかし, 得られた酸素分圧の値は一般に知られている癌組織, 正常組織の値に比べ, やや低い値となった。この違いは生体中の k_q 値の見積りに起因すると考えられる。

Table 1 イリジウム錯体のりん光寿命測定から見積もった担癌マウスの組織中の酸素分圧

Probe	Tissue	τ_1 (μ s)	%	τ_2 (μ s)	%	$\langle \tau \rangle$ (μ s)	χ^2	pO_2 (mmHg)
BTP	tumor	1.03	4	4.77	96	4.65	1.304	5
	normal	1.27	38	3.18	62	2.47	1.454	25
BTPHSA	tumor	0.62	25	1.93	75	1.61	1.372	19
	normal	0.46	14	1.68	86	1.52	1.301	24

$$\langle \tau \rangle = \frac{a_1 \tau_1^2 + a_2 \tau_2^2}{a_1 \tau_1 + a_2 \tau_2}$$

¹ S. Zhang, M. Hosaka, T. Yoshihara, K. Negishi, Y. Iida, S. Tobita, T. Takeuchi, *Cancer Res.*, **2010**, 70, 4490-4498.

2P080

顕微蛍光スペクトルと顕微吸収スペクトルの同一細胞における測定法開発 とシアノバクテリア細胞分化への応用

(京大院・理) ○明里将志、長谷川慎、藪田光教、吉田隆彦、寺嶋正秀、熊崎茂一

[序]

シアノバクテリアは植物と同様に酸素発生型の光合成を行うチラコイド膜を持っている。細胞が糸状(フィラメント状)に連結したシアノバクテリアであるアナベナには窒素欠乏条件で異型細胞(ヘテロシスト)と栄養細胞に機能分化を示すものがある。ヘテロシストでは空気中の窒素を取り込んでアンモニアを合成する窒素固定が行われる。この窒素固定を行う酵素はニトロゲナーゼである。ニトロゲナーゼは酸素に弱く、そのためにヘテロシストでは酸素発生型の光合成が行われない。このような背景から栄養細胞がヘテロシストへと分化する過程において、チラコイド膜の変化が生じる。今回我々は栄養細胞からヘテロシストへの変化の過程を分光学的に追跡するために二光子励起半共焦点ラインスキャン顕微鏡を用い(文献1)、さらに同一細胞において顕微吸収スペクトルの測定も可能とする装置改良を行った。これにより、チラコイド膜に含まれる光合成色素の濃度と蛍光量子収率を区別することができるようになった。

[実験]

アナベナは *Anabaena PCC7120*、*Anabaena variabilis* の二種類を摂氏 29 度で窒素欠乏条件にした BG11 液体培地で育てた。顕微鏡観察試料は液体培地から採取したものをカバーガラスとスライドガラスで封入した。今回の実験ではヘテロシストが多数見られる状態でのアナベナの観察を行った。顕微蛍光測定のための励起はパルスレーザー(805nm, 76MHz, 0.2ps)による二光子励起を用いて、顕微吸収測定はハロゲンランプを11枚のバンドパスフィルター(半値幅 10nm)で特定の波長だけを透過させることにより測定した。

[結果、考察]

Anabaena PCC7120、*Anabaena variabilis*それぞれについて栄養細胞、ヘテロシストの顕微蛍光、吸収スペクトルを測定した(図1、図2ではある単一の *Anabaena variabilis* のフィラメントのスペクトルを記す)。図2の吸収スペクトルにおいて、670-680nm 付近にはクロロフィル(Chl)の吸収極大があり、ヘテロシストの Chl 吸収は栄養細胞に比べ約 50%程度残っている。一方で 620nm の吸収は主に PBS(フィコビリゾーム)のフィコビリリン色素である。ヘテロシストでは PBS が大幅に減少している。ヘテロシストで残っている 620nm の吸収は、680nm 付近に残っている Chl の吸収を考慮すると、Chl の振電バンドで説明される。

図1の蛍光スペクトルでは栄養細胞と比べてヘテロシストの蛍光強度は全体的に低くなっているが、特に光化学系Ⅱ (PSⅡ)由来と考えられる680nmの蛍光、PBS由来と考えられる660nmの蛍光が非常に減少している。一方で730nm付近の光化学系Ⅰ (PSⅠ)由来の蛍光は660、680nmの蛍光ほど減少していない。一般的にPSⅡの方がPSⅠよりも量子収率が高いと言われているので、ヘテロシストのChlはほとんどPSⅠ由来と考えられる。過去の文献では超音波処理により栄養細胞とヘテロシストを分離して色素タンパク組成を調べた例がある(文献2)。我々の場合フィラメントを非破壊で栄養細胞とヘテロシストを区別して、定量的な分析が可能となった。ヘテロシスト分化の途中過程を追跡できるよう現在努力中である。*Anabaena PCC7120*、*Anabaena variabilis* 共により詳細な解析結果の報告は当日に発表する。

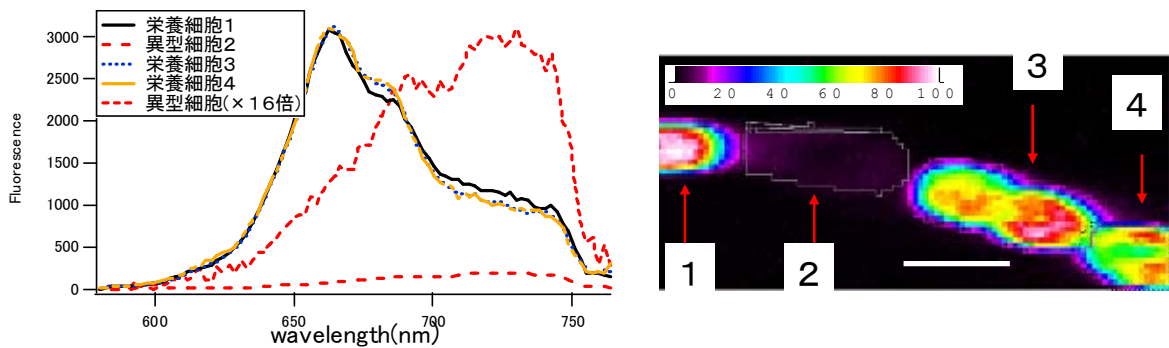


図1 顕微蛍光スペクトルとその蛍光像 スケールバー=5 μ m

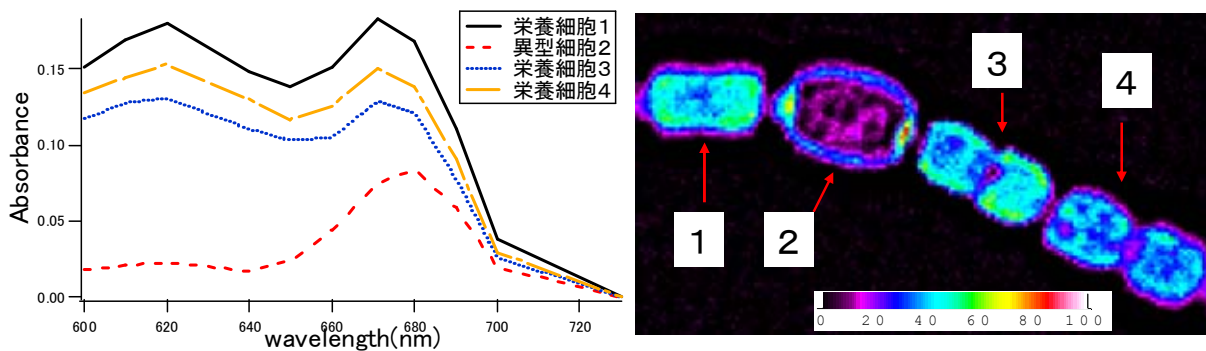


図2 顕微吸収スペクトルとその吸収像

[参考文献]

- 1、S.Kumazaki et al. Journal of Microscopy, Vol.228,2007,pp.240-254
- 2、T.Cardona et al. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics Volume 1787, Issue 4, April 2009, Pages 252-263

赤外超解像顕微鏡による細胞観察 -6 μm 領域への拡張-

(東工大・資源研) ○菊地 克也、北次 加奈、藤井 正明、酒井 誠

【序】分子振動は分子の構造を鋭敏に反映するので、分子構造解析において赤外分光法やラマン分光法などの振動分光法を用いた研究が数多くなされてきた。近年では細胞や組織のような微小な生体試料の構造や環境の情報を得る為に、振動分光法を光学顕微鏡技術に適用したラマン顕微鏡や赤外顕微鏡による研究が広く行われている。しかしながら、顕微鏡の空間分解能は波長に比例する回折限界によって制限される為、赤外光を用いる赤外顕微鏡では 10 μm 程度の空間分解能しか得ることができない(ラマン顕微鏡では可視光を用いるのでサブミクロンの空間分解能が得られる)。従って、ラマン顕微鏡では細胞レベルで観察できるが、赤外顕微鏡では組織レベルでの観察しかできず、応用が遅れている。

我々はこの問題を打破する為に、2 波長分光法 (図1(a)過渡蛍光検出赤外(TFD-IR)分光法や図1(b)振動和周波発生(VSFG)法) を顕微鏡に応用した、赤外超解像顕微鏡の開発を行ってきた。例えば TFD-IR 分光法は、赤外

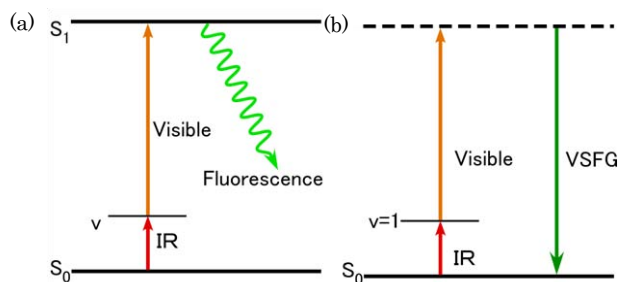


図1 (a)TFD-IR 分光法 (b)VSFG 法のエネルギーダイアグラム

レーザーによって振動励起された分子を可視レーザーによって電子励起させ、発生する可視蛍光を検出する方法である。赤外吸収に関する情報を可視光に変換して検出するため、可視光の空間分解能で赤外情報を得ることができ、赤外光に対して超解像が達成される。この赤外超解像顕微鏡を用いることで、自家蛍光性の細胞や色素染色した細胞に対して通常の赤外顕微鏡では不可能な高い空間分解能での赤外分光イメージングを達成し、細胞内の特定部位における色素の振動緩和も観察可能となった[1]。非蛍光性の細胞に対しては VSFG 赤外超解像顕微鏡を適用し、現在では出芽酵母やガン細胞などの培養細胞を非染色かつ生きたまま観察するに至っている[2]。

しかし、これらは全て 3 μm 帯の赤外レーザーを用いており、この結果、例えばタンパク質の主鎖の二次構造の解析に必須なアミドバンドの様に、中赤外領域に出現する重要な分子振動を用いた超解像イメージングは未だ手つかずである。そこで本研究では、赤外超解像顕微鏡の観察波長範囲を 6 μm 帯の中赤外領域まで拡張し、分子種ごとの赤外吸収の違いが顕著である指紋領域での赤外分光イメージングを目指した。

【実験】励起光源である赤外光と可視光は再生増幅器によって増幅された Ti:Sapphire レーザーのピコ秒パルスで波長変換することで得られ、それぞれの波長が 4000-9000 nm ($1111\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) および 610 nm の光を用いた。強度は、5 $\mu\text{J/pulse}$ および 100 nJ/pulse 程度とした。これらの光をビームコンバイナーで同軸に合わせ、CaF₂ レンズ($f=50$)を用いてサンプル上に照射した。発光は背面から対物レンズ(N.A. = 0.5)を用いて集め、ノッチフィルター、長波長カットフィルター、赤外カットフィルターを通した後に結像レンズにより ICCD カメラ上に結像した。試料は CaF₂ 基板を用いてプレパラートに封入し、分光法には検出感度の高い TFD-IR 分光法を用いた。

【結果と考察】直径 1 μm の蛍光ビーズを用いて空間分解能の検証を行った。図 2 は蛍光ビーズ

に可視光(610 nm)および赤外光(6260 nm(1597 cm^{-1}))を同時に入射した時の過渡蛍光像(赤外像)と、その黒線部分の断面における強度分布をプロットしたものである。顕微鏡の点像分布関数をローレンツ関数と仮定し、ビーズの形状を表す半円の式とコンボリューションしてフィッティングする(図2青線)と空間分解能は約 800 nm と見積もられた。これは 3 μm 帯の赤外

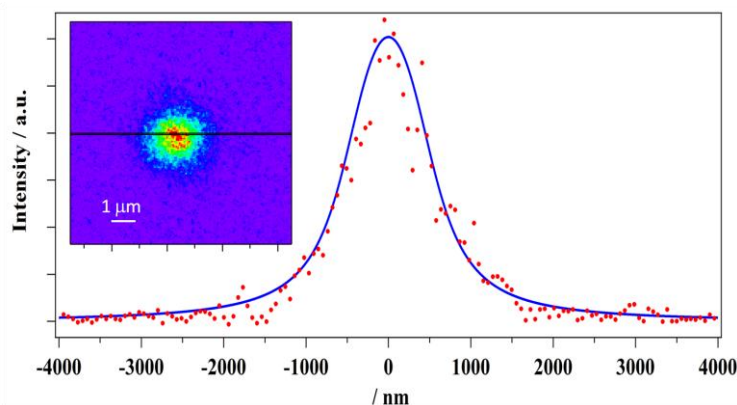


図2 蛍光ビーズを用いた顕微鏡の分解能評価
(赤：強度分布のプロット、青：フィッティング)

波長領域の空間分解能 880 nm[3]と殆ど変わらないため、赤外波長を長波長化しても空間分解能が劣化しないことが確認された。赤外吸収を可視発光に変換して検出していることから、原理上、空間分解能は赤外波長に依存しないためこの結果は妥当である。

図3に Rhodamine-6G(R-6G)で染色したタマネギの根毛細胞に本顕微鏡を適用し、6 μm 帯での赤外分光イメージングを行った結果を示す。(a)可視光(610 nm)のみ、(b)赤外光(1597 cm^{-1})のみでは発光は全く観測されないが、(c)可視光と赤外光を同時に入射すると強い発光が観測され、(d)赤外振動数を 1666 cm^{-1} に変えると発光は消失した。さらに、赤外光の振動数を変化させた時の

図3 透過像中の青で囲った部分(1 μm 四方)における発光強度をプロットすると図3(e)の TFD-IR スペクトルが得られた。このスペクトルは赤外吸収に相当するものであり、バンド位置は細胞を染色した R-6G 色素の赤外吸収と完全に一致した。これらの結果は、細胞内微小空間における R-6G の赤外吸収を反映したものであり、本手法により 6 μm 帯においてもサブミクロンの高い空間分解能、即ち赤外超解像で赤外分光イメージングが可能であることを示すものである。発表では非蛍光性の試料に対して VSGF 法を適用した結果も議論する。

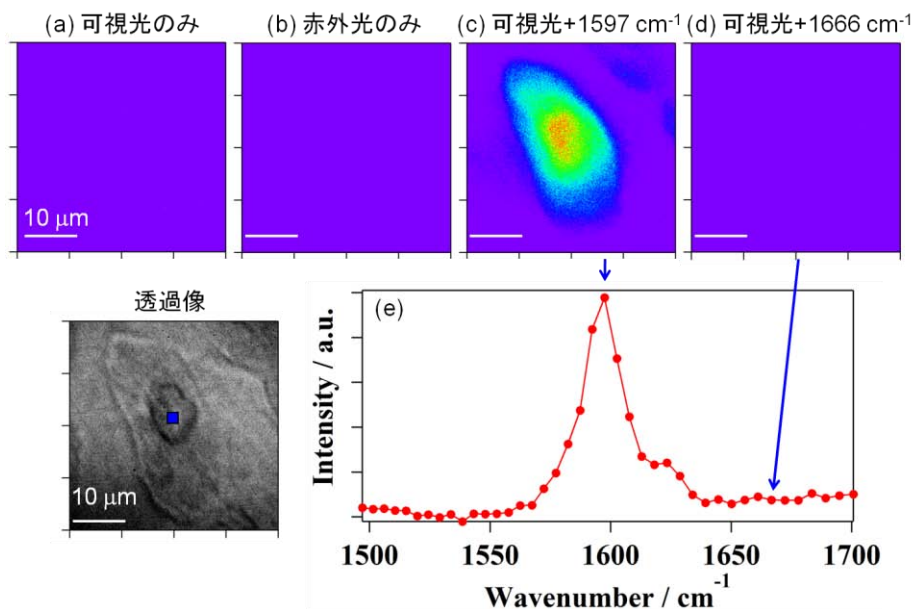


図3 染色タマネギ根毛細胞の赤外分光イメージング
(a)可視光(610 nm)のみ (b)赤外光(1597 cm^{-1})のみ (c)可視光+1597 cm^{-1}
(d)可視光+1666 cm^{-1} (e)TFD-IR スペクトル

[1] Sakai, M.; Ohmori, T.; Kinjo, M.; Ohta, N.; Fujii, M, Chem Lett (2007) **36**, 1380-1381

[2] Kogure, S.; Inoue, K.; Ohmori, T.; Ishihara, M.; Kikuchi, M.; Fujii, M.; Sakai, M, Opt. Express (2010) **18**, 13402-13406

[3] Inoue, K.; Fujii, M.; Sakai, M, Opt. Express (2009) **17**, 12013-12018

(金沢大院・自然) ○大橋 竜太郎、梶川 敬雄、水野 元博

【序】

近年、タンパク質結晶は新規機能性材料として期待されている。タンパク質結晶中には多くの水和水が存在しており、その物性に大きな影響を及ぼしている。よって、水和水の局所的な動的構造解析はタンパク質の構造と物性の関係を知る上で非常に重要である。

これまで当研究室ではトリ卵白リゾチーム結晶中の水和水の動的構造解析を行ってきており、2つの異なる運動モードを持つ水分子が存在することがわかっている。しかし、リゾチームと水和水の局所的な関係は明らかにされていない。そこで本研究では、水和量の異なる3種のトリ卵白リゾチーム結晶について、通常四極子エコー法と¹H-²H磁化移動を利用した四極子エコー法の、2つの測定法によって室温における²H NMRスペクトルを測定し、シミュレーション解析によって水分子の運動モードを解析した。また2つの測定法におけるスペクトルの違いから水分子とリゾチームの位置関係について考察した。

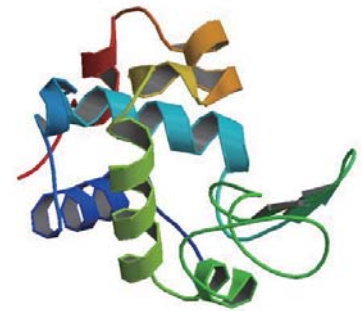


Fig. 1: トリ卵白リゾチームの結晶構造

【実験】

測定試料には、トリ卵白リゾチーム結晶を重水で3回再結晶し、乾燥時間を調節して水和量を変化させた3種の試料を用いた。²H NMR測定にはChemagnetics CMX-300を用いた。各試料に対し、磁化の励起に通常1pulse法と¹H-²H磁化移動を利用するVACP法[1]を用いて²H NMRスペクトルを得た。²H NMR観測には四極子エコー法[2]を用い、共鳴周波数は45.29 MHzで行った。

【シミュレーション】

Fig.2にスペクトル解析で用いた水分子の運動モードを示す。(a)は静止状態、(b)は振動運動、(c)は等方回転運動である。²H NMRスペクトルの線形はD-O-D結合角(β)、振動角(ϕ)、運動の速さ(k)、四極子パラメータ(e^2Qq/h)、非対称因子(η)に依存する。ここでTable.1のパラメータを用いると静止状態、振動運動、等方回転運動のシミュレーションスペクトルはそれぞれFig.2の(d), (e), (f)のよう

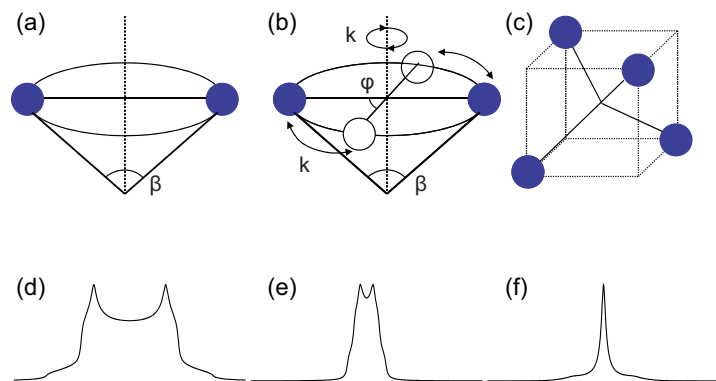


Fig. 2: 水分子の運動モードのモデルとそのモデルによるシミュレーションスペクトル。(a), (d)は静止状態の、(b), (e)は振動角 ϕ で振動する180度フリップの、(c), (f)は等方回転運動の、それぞれ運動のモデルとシミュレーションスペクトル

になる。上記5つのパラメータを変化させ、1pulse法とVACP法で得られたスペクトルを解析した。

【結果と考察】

Fig.3 に 3 つの試料のうち水和量が中間の試料の実測スペクトルとシミュレーションスペクトルを示す。(a) が single pulse 法 (1pulse 法)、(b) が VACP 法のスペクトルである。Table.1 に示したスペクトル強度比で静止状態、振動運動、等方回転運動のスペクトルを足し合わせると、実測と良い一致が見られた。

ここで 2 つの測定法の静止状態と振動運動の比の変化に注目すると、1pulse 法では約 8 : 2 であるのに対し VACP 法では約 7 : 3 である。VACP 法は ^1H と ^2H の双極子-双極子相互作用による磁化移動を利用しているため、VACP 法によって割合が増加した振動運動をする水分子は、 ^1H が多い、または ^1H に近接する位置に存在すると考えられる。よって、リゾチーム内部の ^1H が密な空間には振動運動をする水分子が、リゾチーム外側の ^1H が少ない空間には運動性の小さい水分子が存在する事が示唆された。また 1pulse 法で大きな割合を占めた等方回転運動をする水分子は VACP 法では観測されなかった。これは回転運動のために VACP 法による磁化移動がほとんど起こらないためと考えられる。このため VACP 法による等方回転運動をする水分子の位置の推定は出来ないが、束縛の少ない領域にあると考えられることから、リゾチームから離れていると考えられる。

以上のように、VACP 法によりリゾチーム内部の情報を選択的に取り出し、運動モードとリゾチーム分子との大まかな位置関係を知ることができた。当日は、他の水和量のリゾチームの測定結果も発表する。

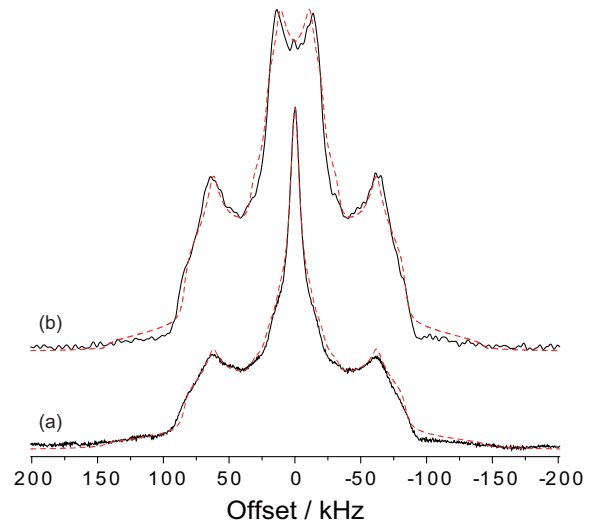


Fig. 3: (a) 1pulse 法と (b) VACP 法を用いて測定した重水と水和したトリ卵白リゾチームの ^2H NMR スペクトルと、Table 1 のパラメーターを用いて計算したシミュレーションスペクトル。実線は実測スペクトル、点線はシミュレーションスペクトルを表す。

Table.1 シミュレーションに用いたパラメータとスペクトル強度比

運動モード	計算に用いたパラメーター					スペクトル強度比	
	β	ϕ	k	e^2Qq/h	η	1pulse	VACP
静止状態	—	—	0 Hz	195 kHz	0.15	3.5 %	68.0 %
振動運動	104.0 °	70.0 °	1.0×10^7 Hz	230 kHz	0.00	0.8 %	32.0 %
等方回転運動	—	—	6.0×10^4 Hz	230 kHz	0.00	95.7 %	—

引用文献

- [1] "Variable-Amplitude Cross-Polarization MAS NMR",
O.B.Peersen, X.Wu, I.Kustanovich, S.O.Smith, J. Magn. Reson., A104, 334 (1993).
- [2] "DOUBLE-PULSE NUCLEAR-RESONANCE TRANSIENTS IN SOLIDS",
J.G.POWLES and P.MANSFIELD, Queen Mary College, London (1962).

2P083

分子動力学シミュレーションによるトリ卵白リゾチームの水和水ダイナミクス

(金沢大院・自然) ○神戸 康行, 宮東 達也, 井田 朋智, 水野 元博

【序】

近年、タンパク質結晶は構造解析のために用いられるだけでなく、新規機能性材料としての利用が提案されている。特に鶏卵白から抽出したトリ卵白リゾチームは、安全性に優れた天然素材として扱われ、細菌の細胞壁を分解する防御機能・免疫機能の特性を医薬品だけではなく食品添加物にまで利用され、様々な分野において有用なタンパク質材料として注目されている。

タンパク質結晶の立体構造形成や機能発現には、含有する水和水の挙動が深く関係しており、タンパク質の物性研究において水和水の局所的な構造やダイナミクスの研究は重要である。これまで、リゾチーム結晶の内部構造については X 線構造解析や分子動力学(MD)法を用いた研究が多く報告されているが、水和水の局所構造を詳細に調べた研究例はほとんどない。

当研究室では、リゾチーム結晶中の水和水を重水置換した試料に対して、 ^2H NMR による測定を行い、水分子の 2 回軸まわりの振動運動や等方回転運動といった異なる運動モードの存在を確認した。最近では、タンパク質と水和水の位置と運動性の関係を探るため、タンパク質のプロトンと水和水の重水素の間の磁化移動を利用した測定(VACP 法)を行い、タンパク質内部において、2 回軸まわりの振動運動をするものと強く束縛されているものの二種類の水分子の存在を確認した。しかし、水和水とリゾチーム結晶の内部構造との直接的な相関関係を実験的に解明するのは困難である。

MD シミュレーションは生体分子と溶媒分子の運動をフェムト秒時間分解能で追跡可能とする手段であり、様々な生体分子のダイナミクスの研究で用いられている。また、MD 法の利点として、個々の水分子の運動に注目することで、タンパク質内部の動的な局所構造に関する知見が得られる。そこで本研究では、含水トリ卵白リゾチームに対し MD 計算を行い、水分子の局所的なダイナミクスの解明を目的とする。

【計算方法】

GROMACS ver.4 を用いて MD 計算を行った。リゾチームの構造は Protein Data Bank のものを用いた。4.960 nm×5.725 nm×6.635 nm のボックスに入っているリゾチームのまわりに水分子 5202 個をランダムに配置したもの(密度 1054.7 g/L)を初期配置とし、各原子の初速度は Maxwell 分布で与えた。Force Field は GROMOS96 53a6 ForceField を用いた。温度は Berendsen 法により 200 K に制御し、運動方程式の数値積分には leap-frog 法を用いた。MD シミュレーションの時間刻みは 1.0 fs とし、500 ns (5×10^8 step)まで計算した。計算結

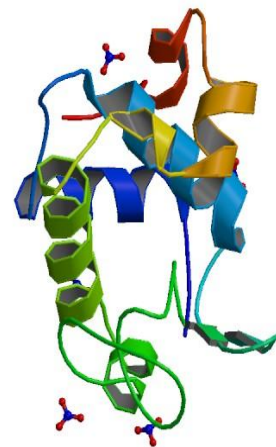


図 1.リゾチームの構造
(Protein Data Bank より)

果より、水分子の 2 回軸まわりの振動運動の角度相関分布、2 回軸の揺動運動の角度相関分布を求めた。

水分子の解析は、タンパク質内部にある水分子(water 1、water 2)と、タンパク質から離れた位置にある比較的 free な水分子について行った。

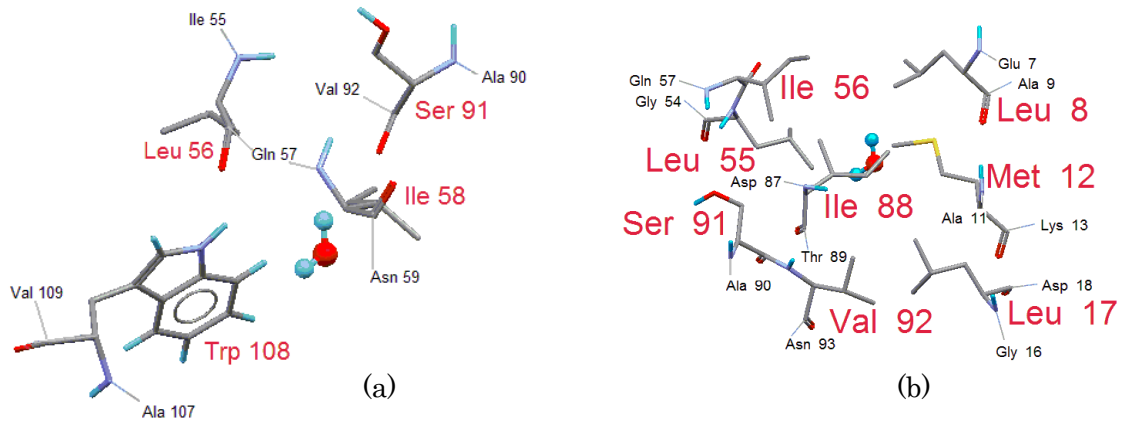


図 2. タンパク質内の水分子 (a) water 1、(b) water 2

【結果と考察】

時間刻み 400 ps における水分子の 2 回軸まわりの振動運動の角度相関分布、2 回軸の揺動運動の角度相関分布をそれぞれ図 3、図 4 に示した。water 1 は、 10° 付近に鋭いピークがあり、2 回軸まわりに振幅の小さい振動をしていることが分かった。water 2 と free な水分子は、分布が全角度領域に広がっていることから、相関時間が共に 10^{-9} s 以下の 2 回軸まわりの速い回転運動をしていることが分かった。

図 4 の water 1 は、 10° 付近に鋭いピークが見られ、振幅の小さい振動運動であることが分かった。water 2 と free な水分子に関して、共に広い分布が見られたが、water 2 は、free な水分子に比べピークが先鋭化していることから弱い束縛状態にあると考えられる。

以上より、water 1 は隣接する残基との相関が強く、強く束縛されている。一方、water 2 はリゾチーム内に取り込まれているにもかかわらず free な水分子に似た振動運動を示すことから、隣接する残基との相互作用が弱いと考えられる。

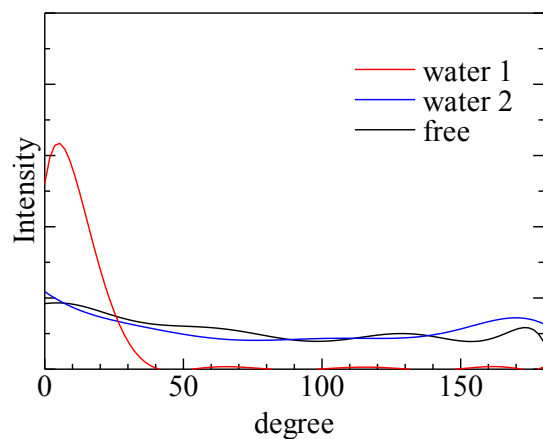


図 3. 2 回軸まわりの振動運動の角度相関分布

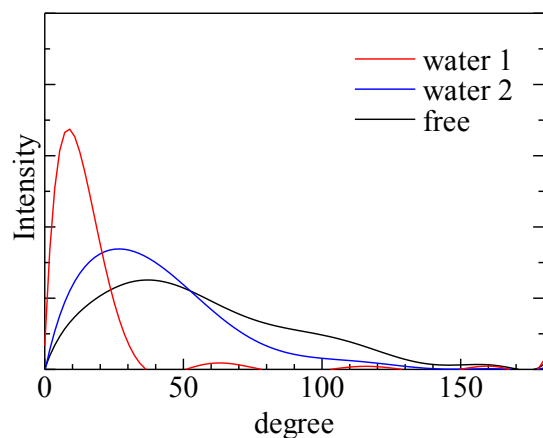


図 4. 2 回軸の揺動運動の角度相関分布

マイクロ流路セルを用いたミリ秒—フェムト秒二次元時間分解蛍光分光装置
の開発：生体高分子の高次構造形成過程追跡にむけた研究

(理研・田原分子分光) ○乙須拓洋、石井邦彦、田原太平

【序】我々は今回、生体高分子の高次構造形成過程追跡を目的とした新たな測定装置として、マイクロ流路セルを用いたミリ秒—フェムト秒二次元時間分解蛍光分光装置の開発を行った。蛋白質をはじめとする生体高分子の研究において、高次構造形成過程に関する研究は生体高分子の機能発現を理解するうえで非常に重要な研究テーマである。この課題に対する今日までの実験的アプローチとしては大きく分けて二つある。一つは異なる変性剤濃度条件のもと平衡状態で測定を行うもので、もう一つはストップフローによる溶液の高速混和に代表されるように溶媒環境を急激に変化させ、その後の構造変化を追跡するものである。特に後者のアプローチは生体高分子の構造変化を実時間観測できることから、平衡状態測定では埋もれてしまうような構造中間体の解析などが可能となる。近年になり、溶液の高速混和を可能とする新たな手法としてマイクロ流路セルの利用が報告されている[1,2]。この手法はストップフローに比べ汎用性が高く、さまざまな測定法との組み合わせが可能であることから近年報告数が増えている。本研究では生体高分子高次構造形成過程の実時間観測を目的とし、マイクロ流路セルと 200 フェムト秒の時間分解能を有する蛍光アップコンバージョン装置[3]を組み合わせた新たな測定装置の開発を行った。フェムト秒〜ピコ秒領域では蛋白質の溶媒和ダイナミクスの測定が可能であることから[4]、本装置により生体高分子構造転移に現れる構造中間体の局所的溶媒和構造変化を実時間観測することを目指している。

【マイクロ流路セル】

図 1 には本研究で用いたマイクロ流路セルを示す。本研究では溶媒の拡散混合による pH ジャンプを目的とし図のような流路を用いた。サンプルを含む溶液(A液)はA点から送液し、目的とする pH のバッファ溶液(B液)はB点から送液した。また送液する両溶媒の体積比はA液：B液=1：10とした。このマイクロ流路セルを通常の蛍光アップコンバージョン装置のサンプルセルとして使い、励起光を両液が交わるC点から異なる距離にフォーカスすることにより、混和後の異なる遅延時間でのデータを取得する。

【pH インディケータを用いたセルの評価】

本研究では生体高分子の構造変化を誘起するため、pH ジャンプを利用することとした。そこでまず pH インディケータであるアクリジンをサンプルとして使い、pH ジャンプに伴う蛍光スペク

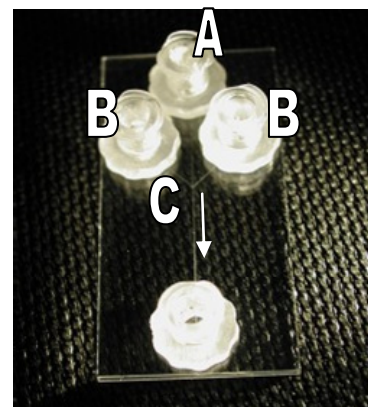


図 1 本研究に用いたマイクロ流路セル
(Y-channel, Translume)
材質：合成石英
流路サイズ：幅 100 μ m, 深さ 300 μ m

トル変化をモニターすることで今回用いたマイクロ流路セルの溶媒混和能に関する評価を行った。結果を図2に示す。pHジャンプによりpH4.7からpH7.3へと変化させることでアクリジンの蛍光スペクトルはブルーシフトした。これはアクリジンの脱プロトン化($K_a=5.5$)に伴うものであり、溶媒環境が酸性条件から中性条件へと変化したことを示唆している。図2(b)には各スペクトルをpH4.7、pH7.3下での蛍光スペクトルを用いた線形フィットすることにより得られたアクリジンの各分子種(protonated, neutral)の相対量変化を時間に対してプロットしたものを示しているが、この結果により今回用いたマイクロ流路セルによるpHジャンプのデッドタイムは1ms程度であることがわかった。これは市販のストップフロー装置と同等の時間分解能であり、マイクロ流路セルを用いた生体高分子の構造変化の実時間観測が可能であることを示している。

【蛋白質構造転移過程の追跡】

本装置をヒト血清アルブミン(HSA)のアルカリ状態(pH11)から中性状態(pH7)への構造変化の追跡に適用した。蛍光プローブとしては極性環境に敏感なAcrylodanを用い、HSAのCys残基に共有結合させ実験に用いた。図3(a)に示すようにAcrylodan蛍光はミキシング後時間とともにレッドシフトを示した。この結果はpHジャンプによるHSAの構造変化により、Acrylodan周囲の環境がより親水的な環境へと転移してゆく過程を示している。図3(b)には蛍光アップコンバージョン装置で測定した異なる反応時間での蛍光減衰カーブを示しているが、これらは反応時間に依存した特徴的な減衰カーブを示した。この結果の詳細な議論は当日行う予定である。

【参考文献】

- [1] S.Takahashi et al. *Nat.Struct.Biol.* (1997) **4**, 44.
- [2] S.Akiyama et al. *PNAS*(2002) **99**, 1329.
- [3] S.Takeuchi and T.Tahara *Chem.Phys.Lett.* (2001) **347**, 108
- [4] S.K.Pal and A.H.Zewail *Chem.Rev.* (2004) **104**, 2099

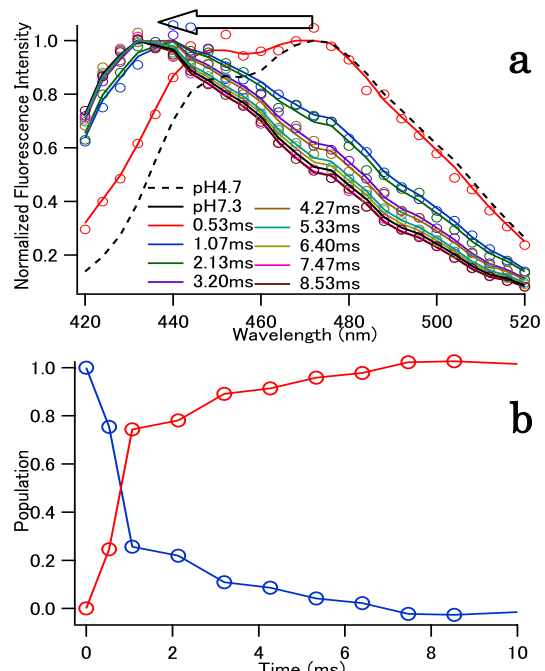


図2 (a) 異なる遅延時間でのアクリジンの蛍光スペクトル (b) フィッティングにより得られた各成分の相対量変化

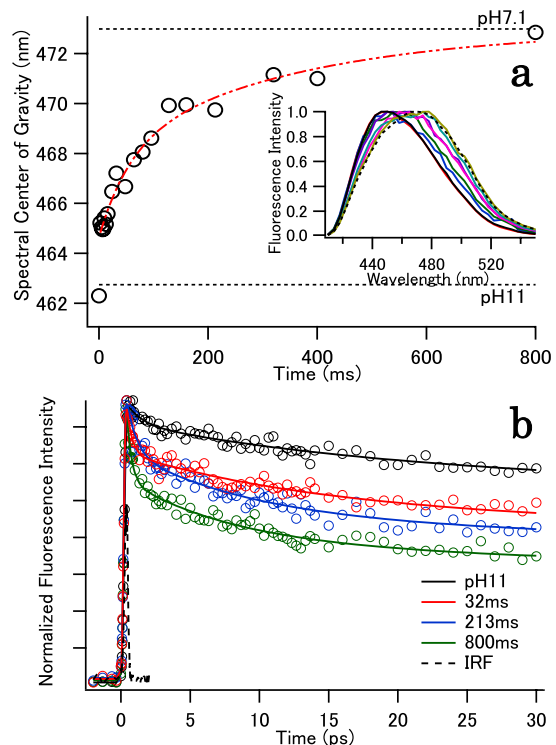


図3 (a) pH-jump後の蛍光スペクトル重心のシフトと指数関数によるフィッティング結果 (b) pH-jump後異なる反応時間でのサブピコ秒時間分解蛍光減衰カーブ

オーレオクロムの光反応ダイナミクスの解明

(京大院理*, 阪大院理**) ○豊岡継泰*, 久富修**, 寺嶋正秀*

【序】近年、フシナシミドロ中でオーレオクロムという新規の青色光受容タンパク質が発見された。¹⁾ オーレオクロムには、オーレオ1とオーレオ2の2種類があり、オーレオ1は主に枝の成長点である突起の発生を担い、オーレオ2は枝の成長の源となる生殖器官の形成を制御していることが報告されている。このタンパク質はC末端側に青色光センサーとして働く Light-Oxygen-Voltage-sensing (LOV)ドメインをもち、中央部には転写因子として働くことで知られる basic region-leucine zipper (bZIP)ドメインをもっている。オーレオクロムは暗状態でダイマーを形成しており、青色光を受光すると各々の bZIP ドメインで DNA を挟み込むかたちで結びつくといわれており、それが機能発現に重要であると考えられているが、その反応についてはほとんどわかっていない。ここでは、サンプルとしてオーレオ1のN末端側を100残基ほど切った AC1-ZC (図1) を用いて、過渡回折格子(TG)法により反応ダイナミクスを調べた。AC1-ZCはLOVドメインとbZIPドメインを保持しており、機能発現までの光反応は全長と同様に起こることが示されている。更に、DNAを加えた場合の変化より、DNAとの相互作用変化の検出も試みた。

【実験】TG測定では、オーレオ1
光反応を開始させる励起光として波長465

nmの色素レーザーを用い、プローブ光として波長840nmのダイオードレーザーを用いた。また、測定はすべて Tris-HCl バッファー (20mM Tris-HCl (pH7), 400mM NaCl, 1mM DTT) 中で行った。

【結果と考察】AC1-ZCを光励起後に見られるTG信号を図2に示す。~2 μ sの時間スケールにLOVドメインにあるシステイン残基と発色団であるFMNとの共有結合形成の信号と、~10 μ sに励起分子から放出された熱の拡散が観測された。また、さらに遅い時間スケールに、立ち上がりと減衰を示す山型の信号が観測された。これは、格子波数の

変化に伴って速度を変えたことから、拡散信号であると同定され、立ち上がり成分が反応分子の拡散、減衰成分が生成分子の拡散を表すことがわかった。更に、種々の格子波数での信号を統一的に解析したところ、この反応は $k^1 = 160\text{ms}$ で起こり、拡散係数は $7.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ から $3.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に変化していることがわかった。反応分子の拡散係数より、このAC1-ZC

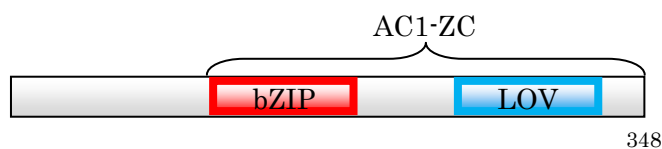


図1 AUREO1の一次構造

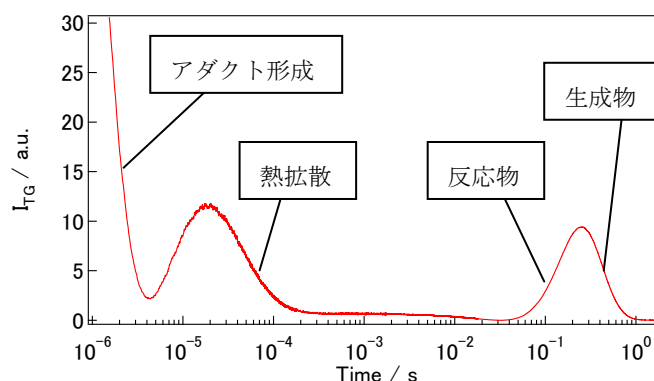


図2 AC1-ZCのTG信号 ($q^2 = 3.8 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$)

がダイマーであると考えられる。

この拡散係数変化を伴う反応がどのような反応かを知るために、拡散信号の AC1-ZC 濃度依存性を調べた。もし拡散係数が、分子会合によって起こっているのならば、濃度によって速度が変わり、信号が変化するはずである。図 3 が AC1-ZC の濃度を 250 μM から 125 μM まで変えた時の拡散信号 (信号強度で規格化) であるが、AC1-ZC の濃度を変えても拡散信号に顕著な変化は見られなかった。よって、この反応は会合反応ではなく構造変化を伴う反応であることがわかった。

また、光誘起により bZIP ドメインと DNA が結合することから、この構造変化は bZIP ドメインの構造変化であると考察した。(図 4)

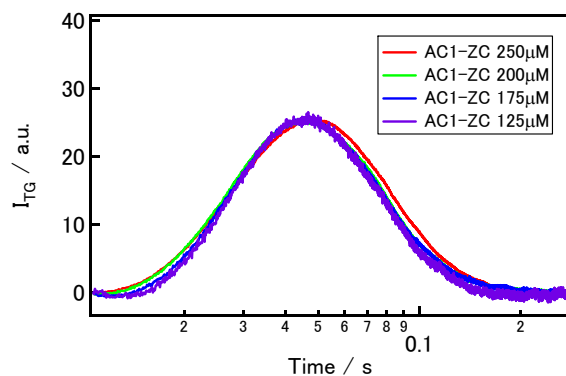


図 3 AC1-ZC の拡散信号の濃度依存性 ($q^2 = 7.11 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$)

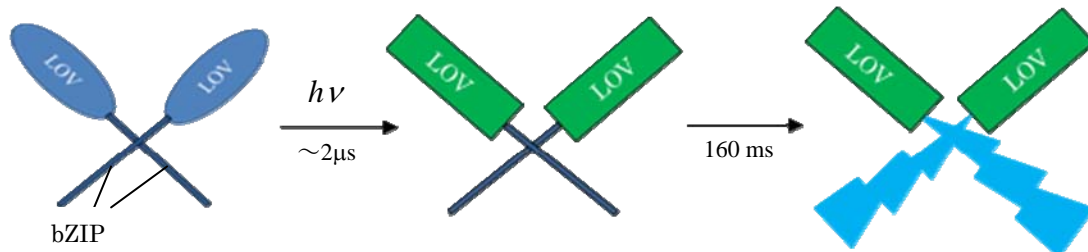


図 4 本研究により提唱される AC1-ZC の反応スキーム

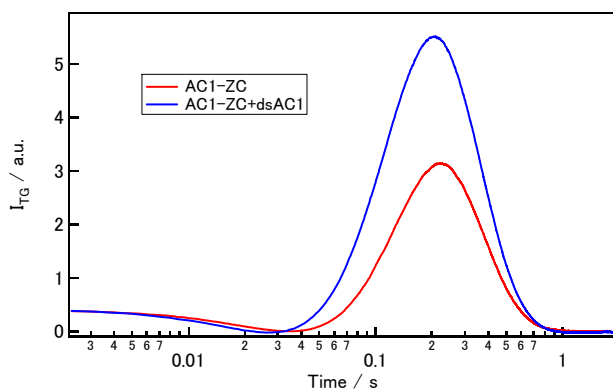


図 5 AC1-ZC と AC1-ZC + DNA(?) の拡散信号 ($q^2 = 1.23 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$)

べる予定である。

【参考文献】

- 1) F. Takahashi, D. Yamagata, M. Ishikawa, Y. Fukumatsu, Y. Ogura, M. Kasahara, T. Kiyosue, M. Kikuyama, M. Wada and H. Kataoka, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.*, **104**, 49 (2007)

さらに AC1-ZC と強く結合すると報告されている TGACGT の塩基配列をもった DNA を加えて TG 信号を測定した。(図 5) すると AC1-ZC とは信号の強度も時間スケールも異なる新たな信号が観測された。これは AC1-ZC とその DNA との相互作用変化を表す信号であると考察できるが、その詳細については検討中である。今後はゲル濾過や動的な光散乱など TG 法以外の手法での測定も用いて、AC1-ZC と DNA との相互作用ダイナミクスを調

2P086

アナベナセンサリーロドプシンの光異性化に伴うタンパク質の構造ダイナミクス

(¹阪大院理, ²名工大院工) ○稲田誠亮¹, 水野操¹, 川鍋陽², 神取秀樹², 水谷泰久¹

【序】アナベナセンサリーロドプシン(ASR)は、真正細菌である *Anabaena* の遺伝子から発見された古細菌型ロドプシンである。ASR は光センサーとして働き、その発色団はレチナールである。ASR の発色団は、常温では 13-cis, 15-syn 体(13 シス体)あるいは 13-trans, 15-anti 体(全トランス体)で安定に存在する。他の古細菌型ロドプシンとは異なり、ASR の発色団は全トランス体と 13 シス体の間でフォトクロミズムを示す(図 1)。全トランス体と 13 シス体の吸収極大が互いに近いので、明順応状態では 2 つの異性体が混在しており、13 シス体の割合は 70%以上である。一方、暗順応状態では、全トランス体が 98%の割合で存在している。我々は、ASR 発色団のフォトクロミックな性質を利用して、13 シス体から全トランス体、全トランス体から 13 シス体、という双方向の反応に追従するタンパク質ダイナミクスの比較をすることを考えた。13 シス体と全トランス体、それぞれを出発物質とする双方向の構造ダイナミクスを比較することで、タンパク質の構造変化に関する新たな知見が得られると期待される。本研究では、タンパク質ダイナミクスの観測に、時間分解紫外共鳴ラマン(UVRR)分光法を用い、トリプトファン残基のスペクトル変化を観測することを試みた。明順応状態の ASR から起きるタンパク質初期構造変化に由来するスペクトル変化を観測したので、これを報告する。

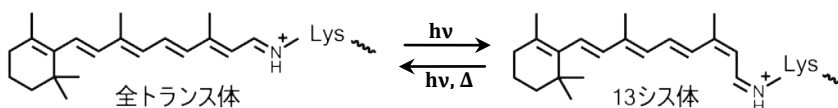


図 1 ASR 発色団のフォトクロミズム反応

【実験】時間分解 UVRR スペクトルの測定は、再生増幅したチタンサファイアレーザー(繰り返し周波数 1 kHz)を用いて、ポンププローブ法で行った。ポンプ光の波長に、ASR の発色団の吸収極大に近い 549 nm(エネルギー 5 μJ)を選択した。プローブ光の波長に、トリプトファン残基のバンドが共鳴効果による強度増大を起こす 225 nm(エネルギー 0.5 μJ)を選択した。装置の時間分解能は約 4 ps であった。ASR は pH 7.0 の緩衝液に可溶化したものを使用した。試料濃度は約 30 μM であった。測定中にサンプルを明順応状態に保つために、サンプルに定常光(波長 ≥ 440 nm)を照射しながら測定した。

【結果】明順応状態の ASR のピコ秒時間分解 UVRR スペクトルを図 2 に示す。各遅延時間におけるスペクトルは、ポンプ光照射によるスペクトル変化を示すため、遅延時間ごとのスペクトルから、プローブ光のみを照射して測定したスペクトルを差し引いた差スペクトルで表わしている。時間分解差スペクトルには、負のバンドが 756、1014、1566 cm⁻¹ に現れ、時間変化した。これらのバンドは、それぞれトリプトファン残基の振動である W18、W16、W3 モードに帰属される。差スペクトルに現れた負のバンドは、構造変化によりトリプトファンバンドの強度が減少したことを意味している。スペクトル変化を示すバンドの時間変化を、時間に対してプロットした結果を図 2 に示す。バンド強度の回復の時定数を τ とし、 $A \times \exp(-t/\tau) + C$ と装置応答関数をコンボリュートした関数でフィッティングを行った。実線は $\tau = 35$ ps とした時のフィッティング結果である。バンド強度の時間変化がよく再現されていることがわかる。

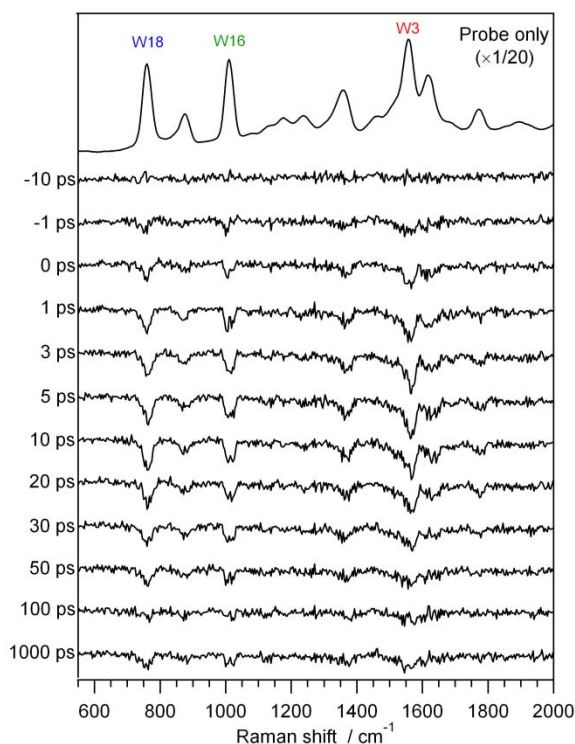


図2 明順応状態の ASR の時間分解 UVR 差スペクトル
最上段はプローブ光のみのスペクトルである。

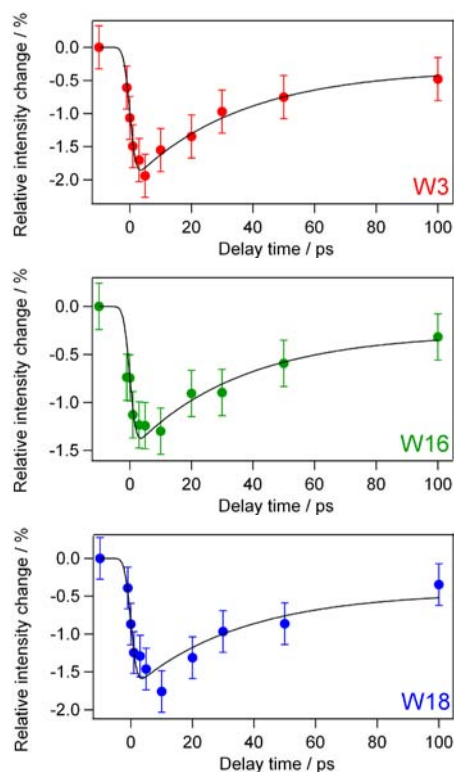


図3 バンド強度の時間変化
プローブ光のみで測定したスペクトルのラマン
バンド強度に対する変化の割合を表している。

【考察】 ASR の光異性化反応において、発色団の構造に関するダイナミクス研究はこれまでも行われている。しかし、発色団の異性化に追隨して起こるタンパク質の構造ダイナミクス研究は行われていなかった。我々は今回初めて、ASR の光異性化反応に追隨するタンパク質のダイナミクスを観測した。明順応状態の ASR の測定では、13 シス体が始状態で、全トランス体に異性化する反応が多くを占めていると考えられる。トリプトファンバンド強度の時間変化から、明順応状態の光反応には、約 35 ps の時定数を持つ構造変化が含まれていることがわかった。ASR にはトリプトファン残基が 13 個存在し、そのうち 3 個が発色団近傍に存在する。今回の実験で観測されたスペクトル変化はピコ秒領域で見られたことから、観測されたバンド強度変化は、発色団近傍のトリプトファン残基の構造変化に起因すると考えるのが自然である。これらのトリプトファン残基は、バクテリオロドプシン(BR)やセンサーロドプシン II (SR II)などの古細菌型ロドプシンに保存されている。明順応状態の BR では、発色団が全トランス体から光異性化反応が起こる。この異性化反応に追隨して、発色団近傍のトリプトファン残基周辺の構造が約 30 ps の時定数で変化することが報告されている¹。明順応状態の BR と同じ全トランス体からの異性化反応を示す SR II に関しても、そのタンパク質構造変化の時定数は約 30 ps と報告されている²。明順応状態の ASR で観測された 35 ps の時定数は、逆方向の異性化反応を示す BR や SR II の時定数とよく似ている。このことは、発色団の異性化の方向によらず、タンパク質の構造応答速度が似ている可能性を示す。現在、暗順応状態の ASR についても、同様の実験を進めている。

【参考文献】

- (1) Mizuno, M.; Shibata, M.; Yamada, J.; Kandori, H.; Mizutani, Y. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 12121–12128.
- (2) 水野 操、須藤 雄気、本間 道夫、水谷 泰久 第 37 回生体分子科学討論会 2010, 54-55.

2P087

Photoactive Yellow Protein の溶媒和自由エネルギー計算

○水上 卓¹、齋藤 大明²、長尾 秀実^{1,2}
(北陸先端大院・マテリアル¹、金沢大院・自然²)

【序】

PYP(photoactive yellow protein)は *Ectothiorhodospirahalophila* のもつ残基数 125 の球状タンパクで、青色感受性の光走性をつかさどる。発色団パラ-クマル酸の *trans-cis* 光異性化をトリガーとして蛋白質が構造変化し、複数の中間体を生成することにより機能発現する。PYP の中心モチーフは PAS ドメインと呼ばれ、ファミリーが全ての界に広く分布することから、生命の情報伝達機構において重要な位置を占めると考えられる。この機能発現に向けた構造変化のメカニズムを解明することは、生物学的にも大きなテーマのひとつである。

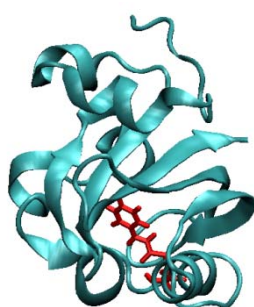


図 2. PYP モデル

化学反応において、その方向を決定づけるのは、自由エネルギーである。特に近年、タンパク質の構造変化や反応における溶媒効果の寄与の重要性が指摘されてきた。我々は、タンパク質の反応過程における溶媒和の影響をみつめることを目的に、エネルギー表示法[1-3]による溶媒和自由エネルギー計算を行ってきた。今回、PYP にその方法を適用し、溶媒和自由エネルギーの計算を行った。

【方法】

初期構造は PDBID:2PYP を用いた。分子動力学シミュレーションに用いた力場は

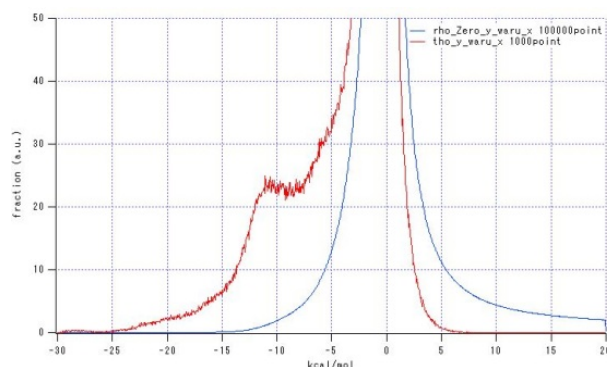


図 2. PYP のエネルギー分布 $\rho(\epsilon)$; 赤線、 $\rho_0(\epsilon)$; 青線

Amber03、および発色団である *p*-クマル酸周辺の電荷分布を Gaussian03 による量子力学計算(B3LYP/6-31+G(d,p))によって決定し、それから見積もった力場を採用した。TIP3P 剛体水分子を蛋白質周辺に約 2×10^4 個配置し、周期境界条件にて 300K にて NVT アンサンブル

で分子動力学シミュレーションを行った。トータルのランタイムは現在 13 ns である。

エネルギー表示法による自由エネルギー計算は文献[1-3]に従った。

【結果と考察】

得られたトラジェクトリデータから予備実験として、時刻 500ps の立体構造を選び、この構造を元にして自由エネルギー計算を行った。まず、蛋白質構造をロックしかつ周辺の TIP3P 溶媒分子を自由に動ける条件下において MD を行い、50 ps のトラジェクトリから 1000 点のスナップショットのサンプリングを行った。それぞれのスナップショットにおいて溶媒-溶質間の相互作用エネルギーを Amber03 力場によって見積もり、エネルギーの分布 $\rho(\epsilon)$ を算出した。

次に、同数の溶媒分子のみを含む系で同様の MD を行い、1000 点のスナップショットを得、それぞれのスナップショットに乱数を用いて任意のポジションに蛋白質のインサーションを行った。このときに計算した相互作用のエネルギー分布を $\rho_0(\epsilon)$ と呼ぶ。

エネルギー分布 $\rho(\epsilon)$, $\rho_0(\epsilon)$ を図 2 に示す。 $\rho(\epsilon)$ [赤]は 0kcal/mol 付近に強いピークと -10kcal/mol 付近にサテライトピークをもつ。0kcal/mol の分布はタンパクと相互作用していない溶媒の寄与であるが、-10kcal/mol 付近の分布はタンパク質表面と水素結合をしている溶

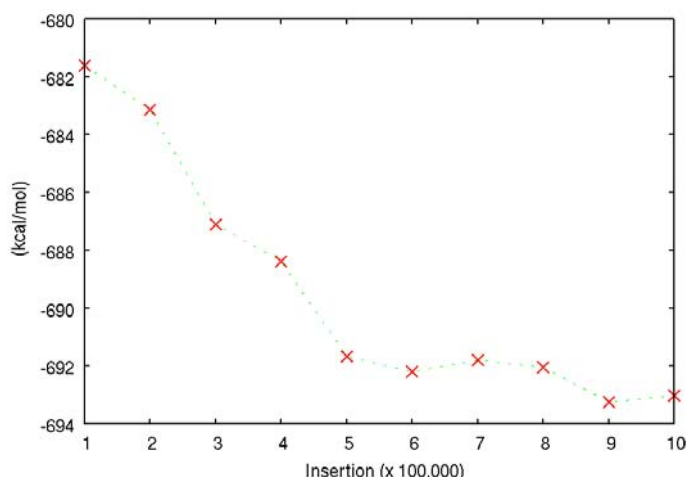


図 3. $\rho_0(\epsilon)$ のインサーション回数による算出 $\Delta\mu$ の収束

媒の寄与であると考えられる。一方 $\rho_0(\epsilon)$ は >10kcal/mol のエネルギー領域に長く伸びた分布を示すが、これはタンパク表面近傍にて近距離に分布しタンパク質と強い相互作用を行う溶媒の寄与である。次にこれらの分布関数を用いてタンパクの溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を計算した。インサーションの回数と算出された $\Delta\mu$ を図3に示す。約 5×10^4 回付近のインサーションで収束をはじめ、最終的に -693kcal/mol を算出した。

同様の計算をトラジェクトリの他の時刻に対して行い、タンパク質の構造変化と溶媒和自由エネルギーが相関していることが示された。詳細については当日報告する。

[参考文献]

- [1] N. Matsubayashi, and M. Nakahara, J. Chem. physics, 113, (2000) 6070-6081.
- [2] N. Matsubayashi, and M. Nakahara, J. Chem. physics, 117, (2002) 3605-3616.
- [3] N. Matsubayashi, and M. Nakahara, J. Chem. physics, 119, (2003) 9689-9702.

3次元 RISM 理論による嗅覚受容体の分子認識に関する理論的研究

(1総研大, 2分子研) ○清田泰臣¹, 吉田紀生^{1,2}, 平田文男^{1,2}

【緒言】

タンパク質による分子認識は、多くの生体内反応の初期過程であり、その機構を解明することは生理作用、薬理作用を分子論的に議論する際の基点となる。特にケモセンサーである嗅覚受容体の始動メカニズムは、その選択性からも興味深い分子認識機構の一つといえる。嗅覚受容体は、G タンパク質複合受容体の一つで 7 回膜貫通のタンパク質である(図 1)。

我々の研究グループでは、これまで液体の統計力学理論に基づいた 3D-RISM 理論を提案し、多くのタンパク質について分子認識過程に関する理論的解析を行ってきた[1,2]。本理論は溶質周りの溶媒分布や溶媒和自由エネルギー、部分モル体積などを求めることが出来る理論である。従って、リガンド分子を溶媒種と見なすことで、タンパク質へのリガンド分子の配位の様相を分布関数として求め、分子認識機構を研究してきた。

本研究では 3D-RISM 理論を用いてマウスの嗅覚受容体、mOR-EG 及び mOR-EV に対する匂い分子の分子認識機構に関する研究を行った。mOR-EG と mOR-EV はアミノ酸配列において 70%以上という高い相同性を持つにも関わらず、異なるリガンド親和性を示すことが知られている[3]。mOR-EG は eugenol 及び vanillin (図 2) の両方を認識するが、mOR-EV は vanillin しか認識出来ない。嗅覚受容体は膜タンパクであるため、X 線構造解析など実験的手法による構造解析が困難であり、変異体を用いた実験により大まかに認識部位が決められているのみである[3]。従って、選択性に寄与する構造を突き止め、嗅覚受容体による選択的分子認識機構を理論的に解析する。そのために、匂い分子である vanillin や eugenol のような多サイトを持つ分子を 3D-RISM 理論で扱えるようにすること、また多サイトをもつ分子による分布関数からリガンドの構造を再現する手法を開発することを目的とした。

【理論・検証】

これまでの 3D-RISM 理論を用いた分子認識の研究では、タンパク質を溶質として、リガンド分子を含む水溶液を溶媒として取り扱うことが多かった。このような溶質-溶媒系では、溶媒のサイト数(すなわち原子数)が多いと、OZ 方程式の要請より解くべき変数の数が増大し、それにともない計算が困難となった。この問題について近年、吉田により uu 3D-RISM

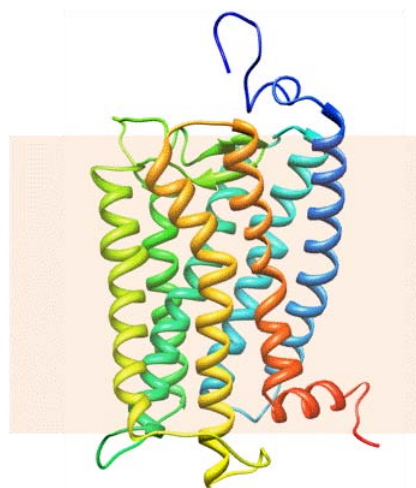


図 1. 7回膜貫通タンパク質であるマウス嗅覚受容体.

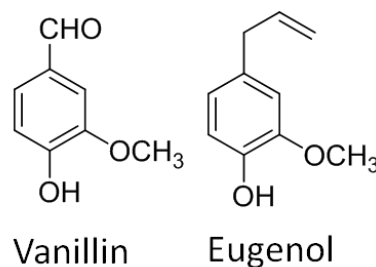


図 2. Vanillin 及び eugenol の構造.

法として改良が施された。uu 3D-RISM 法では、多サイトを持つリガンド分子を溶質（無限希釈下： $\rho_\gamma=0$ ）として扱うことで、今までの溶質-溶媒系の 3D-RISM 方程式を拡張した手法である。通常的手法では、リガンド分子を含んだ溶媒系(式(1))よりタンパク質-溶媒系(式(2))を導くのに対して、uu 3D-RISM 法では、リガンド分子-溶媒系を式(2)で取り扱い、タンパク質-リガンド分子系(式(3))として 3D-RISM 方程式を解く。

$$h_{ab}^{vv}(1,2) = c_{ab}^{vv}(1,2) + \sum_c^{N_{\text{solvent}}} \rho_c \int c_{ac}^{vv}(1,3) h_{cb}^{vv}(3,2) d(3) \quad (1)$$

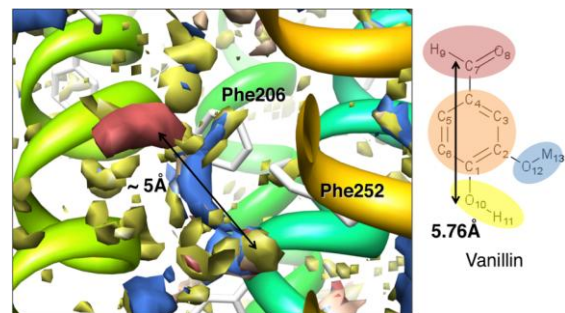
$$h_{ab}^{uv}(1,2) = c_{ab}^{uv}(1,2) + \sum_c^{N_{\text{solvent}}} \rho_c \int c_{ac}^{uv}(1,3) h_{cb}^{vv}(3,2) d(3) \quad (2)$$

$$h_{\alpha\beta}^{uu}(1,2) = c_{\alpha\beta}^{uu}(1,2) + \sum_c^{N_{\text{solvent}}} \rho_c \int c_{\alpha c}^{uv}(1,3) h_{c\beta}^{vu}(3,2) d(3) \quad (3)$$

【結果・考察】

まずマウス嗅覚受容体の X 線構造が実験的に得られていないことから、ホモロジーモデリングの手法を用いて各マウス嗅覚受容体 mOR-EG、mOR-EV の構造予測を行った。ホモロジーモデリングの条件はアミノ酸配列が 30%以上の相同性を持つことであるが、嗅覚受容体が属する G タンパク質複合受容体は非常に保存された 7 回膜貫通構造を持ち、種に依存しないため、既に X 線構造が存在する Bovine Rhodopsin (PDB ID: 1F88)を初期構造とした。得られた構造に対し uu 3D-RISM 法を用いてリガンド分子の分布を求めた。例として、mOR-EG に対する Vanillin の分布を示す (図 3)。Phe206 近傍に Vanillin 各サイトの強いピーク群が存在することを確認した。これは、Phe206 付近に結合サイトが存在する可能性を示しており、実験により示唆されている結合サイトと一致している。ポスターでは、結合サイトについて定量的な解析とともに、リガンド分子の構造を再現する方法についても詳細を報告する予定である。

(a)



(b)

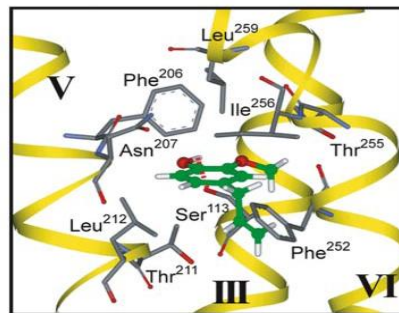


図 3. マウス嗅覚受容体 mOR-EG における Phe206 近傍の 3 次元分布関数の解析. (a)uu 3D-RISM 法により得られた分布. (b)実験により示唆されている結合サイト[3].

Refs.

- [1] T. Imai, M. Kinoshita, F. Hirata, *Chem. Phys. Lett.* **395**, 1-6 (2004).
- [2] Yoshida, N.; Phongphanphanee, S.; Hirata, F. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4588-4595 (2007).
- [3] S. Katada, T. Hirokawa, Y. Oka, M. Suwa, K. Touhara, *J. Neurosci.*, **25**, 1806-1815 (2005).

CooA タンパク質の CO との一連の反応に関する理論的研究

(京都大福井セ¹、岡崎統合バイオ²) ○石田 俊正¹、青野 重利²

光合成細菌に見つかる一酸化炭素 (CO) センサー能を有する転写調節因子である CooA タンパク質中のヘム軸配位子交換反応を理論計算により検討した。

光合成細菌 *Rhodospirillum rubrum* から初めて同定された Rr-CooA はヘム鉄を含むが、静止状態ではヘム鉄は 3 価であり、プロリン(Pro 2) とシステイン(Cys 75)を軸配位子としている。ヘム鉄が Fe²⁺に還元された状態において、システインの代わりにヒスチジン (His 77) が配位し、この還元状態において、Pro 2 が CO に置き換わりうる。CO 結合により CooA は転写活性化因子としての活性を獲得し、CO 代謝に関する

タンパク質をコードしている *coo* オペロンが発現する。図 1 に配位子の交換の様子を示す[1]。

本研究では、Pro 2 と CO とが交換する反応および、鉄の還元により Cys 75 と His 77 とが交換する反応を、クラスターモデルを用いた計算で検討した。

ヘムにプロリン残基が配位するのは Rr-CooA の他に知られていない。そこでまず配位子のプロリンの状態を調べるために、還元状態のヘムにプロリンとヒスチジンが配位した分子のモデルとして鉄ポリフィリンにピロリジンとイミダゾールが配位したモデル分子を考え、電荷・多重度を変えて計算した。計算は B3LYP 法で、基底は Fe に Hay-Wadt の内殻有効ポテンシャルとその基底、他の原子については 6-31G(d)を用いた。また、還元状態の X 線結晶データが得られている[2]ので、その構造を初期構造として最適化を行った。

表 1 には、中性(窒素にプロトンがついた状態)及び脱プロトン化状態(窒素からプロトンが解離した状態)の一重項、三重項の構造

表 1 プロリン窒素のプロトンの状態による、配位アミノ酸の窒素と Fe の距離とエネルギー差

	R(Fe-N(Pro))(Å)	R(Fe-N(His))(Å)	ΔE(kcal/mol)
1Neutral	2.188	2.016	0
3Neutral	2.493	2.484	7.1
1Deprotonated	2.040	2.152	0
3Deprotonated	1.839	2.124	-2.1
EXAFS	2.16	2.02	-

最適化の結果を示した。表 1 から、中性一重項状態で CooA の EXAFS による結合長の結果を最もよく再現することがわかった。すなわち、Pro が配位する際には窒素の水素は結合したままであると考えられる。

プロリンと CO の反応を追跡するために、ヘムの Fe とピロリジンの窒素との距離を変えながら、ポテンシャルエネルギーおよび結合長・結合角の変化を調べた。

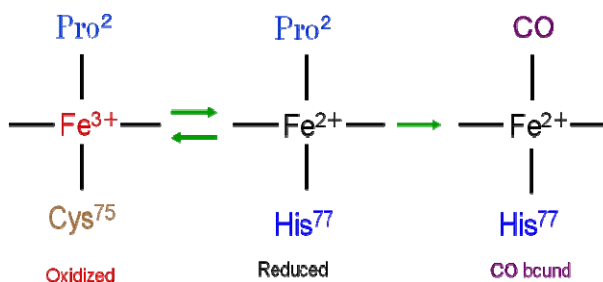


図 1 酸化状態の変化および CO との反応による配位子の交換

COがFeに対して、(1)CをFeに向けてプロリンのNH結合と同じ側、(2)プロリンのNH結合と反対側、(3)OをFeに向けて近づく場合、の3通りを調べたが、(2)の場合に障壁が最も低くなることがわかった。その結果を図2に示した。Fe-Cが3.2Åから3.1Åに近づくところでエネルギーが5kcal/molほど下がるとともに、Feとピロリジンの窒素の距離が急激に増加することがわかる。すなわち、この時点においてプロリン配位子が急に脱離すると考えられる。また、反応の障壁のエネルギーは19.0kcal/molと見積もられた。COを除いて、単にピロリジンを脱離させるときのエネルギーがやはり19kcal/molであるので、この障壁の高さは本質的にピロリジン脱離によるものと言える。一方で、CO接近によりFe-N(ピロリジン)がヘムの面に対して傾く、ヘム面のドーミングが起こるなどの構造変化が起こることも計算から示された。

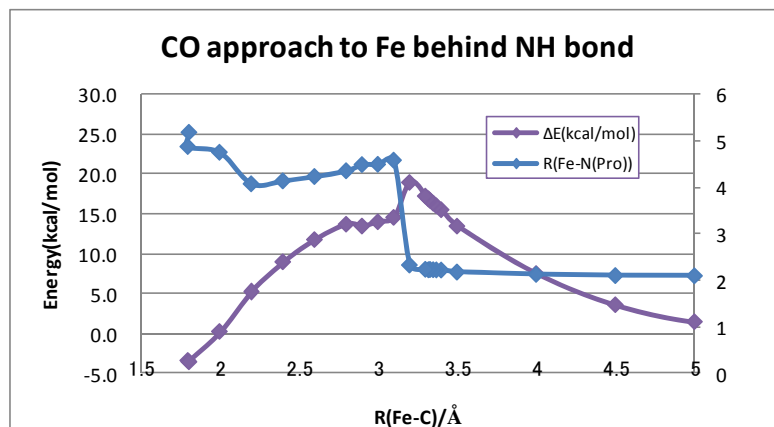


図2 ヘムFeにCOが近づくときのエネルギーとFe-N(Pro)の結合長の変化。Proはピロリジンモデルで扱っている

また、反応の障壁のエネルギーは19.0kcal/molと見積もられた。COを除いて、単にピロリジンを脱離させるときのエネルギーがやはり19kcal/molであるので、この障壁の高さは本質的にピロリジン脱離によるものと言える。一方で、CO接近によりFe-N(ピロリジン)がヘムの面に対して傾く、ヘム面のドーミングが起こるなどの構造変化が起こることも計算から示された。

表2 還元(Fe²⁺)、酸化(Fe³⁺)状態の最適化の結果

	電荷	多重度	ΔE(kcal/mol)	Fe-N(His)	Fe-S(Cys)
Fe(2+)-His-Gly-Cys	0	singlet	0.0	2.04	6.68
Fe(2+)-Cys-Gly-His	0	singlet	21.7	5.41	2.53
Fe(3+)-His-Gly-Cys	1	doublet	0.0	1.97	10.35
Fe(3+)-Cys-Gly-His	1	doublet	11.9	4.94	2.29
X-ray(Fe(2+)-His)			-	2.19	4.86
EXAFS(Fe(2+)-His)			-	2.02	-
EXAFS(Fe(3+)-Cys)			-	-	2.25

次に、ヒスチジンとシステインの交換反応の機構を調べるために、ヘム鉄、ヒスチジン、システインを含むモデルについて、還元状態・酸化状態の最適化を行った。Rr-CooAでは、Cys75とHis77の間にMet76が挟まれているが、メチオニン残基をグリシン残基に置き換えて計算の簡略化を図った。還元状態(Fe²⁺)ではHis77に結合しているときの方がCys75に結合しているときよりも安定になり、実験結果と一致したが、酸化状態(Fe³⁺)でもHis77に結合しているときのほうが安定となってしまう、実験結果と一致しなかった。この際、Cys75とFe³⁺の距離(10.35Å)が大きく伸びており、タンパク質中では実現しにくい構造となっているので、タンパク質中では、ヒスチジンが配位した構造が折りたたまれてエネルギー的に不安定になることにより、相対的にシステインが配位した構造が安定になっていると推測される。現在、ONIOM法を用いた計算を実行し、この推測の正否を検討中である。さらに、反応機構を議論する予定である。

[1] S. Aono, Acc. Chem. Res., 36, 825(2003)

[2] W. N. Lanzilotta et al, Nature Struct. Bio., 7, 876 (2000).

2P090

ヘムポルフィリン環の違いによるヘムの電子構造への影響

(阪大蛋白研) ○鷹野優・中村春木

【序】 ヘムは鉄イオンとポルフィリンからなる補因子であり、電子伝達、物質運搬、生化学反応の触媒、シグナル伝達と、非常に広範な生命現象にかかわっている。「なぜヘムがこれほどまでに多様な機能を発現し、広範に用いられているのか」といったヘムの多様性の起源を明らかにすることを目指して、ヘムa、ヘムb、ヘムoといった様々なヘムのモデルを作成し、密度汎関数法による電子状態計算の手法の検討を行い、ヘムのポルフィリン環（特にポルフィリン環の平面性からの歪み、ヘムポルフィリン環の置換基など）がヘムの電子構造（電荷変化および酸化還元ポテンシャル）にどのような影響を与えるかを調べた[1][2]。

【計算方法】 本研究で用いたヘムのモデルは、シトクロムc酸化酵素(CcO)のヘムaのX線結晶構造解析のデータ(PDB ID: 1v54)をもとに構築した。周りのメチル基、ビニル基、ファルネシルエチル基は水素に、axial位に配位するHisはイミダゾールに置換した(図)。X線結晶構造解析データをそのまま使ったものをCcO heme a model、構造最適化したものをheme a model、heme a modelのホルミル基を水素に置き換えたものをheme o model、heme o modelのヒドロキシエチル基を水素に置き換えたものをheme b modelとした。

これらのモデルに対して、基底関数として鉄イオンにはTatewaki-Huzinagaの533(21)/53(21)/(41)にHayのdのdiffuse関数を加えたものを、炭素、窒素、酸素には6-31G(d)を、水素には6-31Gを用いて、密度汎関数法(B3LYP法、PW91法)による構造最適化および電子状態計算を行い、ヘムのポルフィリン環（特にポルフィリン環の平面性からの歪み、ヘムポルフィリン環の置換基など）がヘムの電子構造（電荷変化および酸化還元ポテンシャル）にどのような影響を与えるかを調べた。溶媒効果に関してはPCM(比誘電率4.0)を用いて計算した。全ての計算にはGaussian03を使用した。

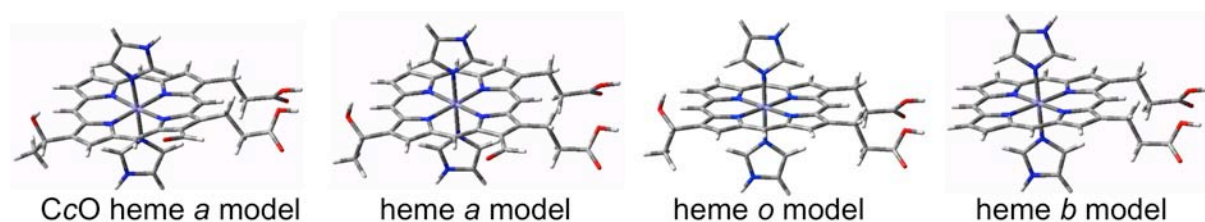


図1. ヘムのモデル

【結果・考察】 計算により得られた様々なヘムのモデルに対するプロピオン酸基の電荷変化と酸化還元ポテンシャルを表1に示す。実験により得られたシトクロムc酸化酵素のヘムaの酸化還元電位(+0.43 V (*P. denitrificans* CcO) [3], +0.47 V (rat liver mitochondrial CcO) [4–6])と比較したところ、PW91法(+0.41 V (CcO heme a model))はよい一致を示した。また、PW91法、B3LYP法の両方とも、ヘリックスバンドル中のヘムに対して実験で観測されたヘムa、ヘムb、ヘムoの酸化還元電位の差($\Delta\Delta E_0$ (ヘムb–ヘムa) = 0.12 V, $\Delta\Delta E_0$ (ヘムo–ヘムa) = 0.18 V [7])を再現した。

周辺部位の電荷変化に関してはポルフィリン環構造の歪みやヒスチジンの回転、ヘムポルフィリン環の置換基はほとんど影響を与えないことが明らかとなった。一方、酸化還元電位については、ヘムのポルフィリン環構造の歪みにより酸化型の不安定化を誘起したり、電子吸引性の置換基により還元型を安定化することで電位は上昇することが明らかとなった。

表1. ヘムのモデルに対するプロピオン酸基の電荷変化と酸化還元ポテンシャル

Method	Model	$\Delta q(6\text{-propionyl-O})$	ΔE_0 (eV)
PW91	heme a	0.007	-0.14
	CcO heme a	0.020	+0.41
	heme b	0.010	-0.29
	heme o	0.009	-0.32
B3LYP	heme a	0.004	-0.24
	CcO heme a	0.004	0.19
	heme b	0.009	-0.41
	heme o	0.009	-0.43

【参考文献】

1. Y. Takano and H. Nakamura, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3581.
2. Y. Takano and H. Nakamura, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 954.
3. R. W. Hellwig et al. *Biochemistry* **1999**, *38*, 1685.
4. D. F. Wilson et al. *Arch. Biochem. Biophys.* **1972**, *151*, 180.
5. D. F. Wilson et al. *Biochim. Biophys. Acta* **1972**, *256*, 277.
6. P. L. Dutton *Biochim. Biophys. Acta* **1971**, *226*, 63.
7. J. M. Shifman et al. *Biochemistry* **1998**, *37*, 16815.

脱プロトン化による PYP 色素 (*p*-クマル酸) の 吸収スペクトルシフトの機構解明

(京大院工) ○平野 健司, 佐藤 啓文, 榎 茂好

[緒言] Photoactive Yellow Protein (PYP) は負の走光性の光受容蛋白質である。この蛋白質の光反応は、*p*-クマル酸の異性化反応が引き金となり起こる。*p*-クマル酸はカルボキシル基とフェノール基を有するため、図 1 に示すように、4 つの異なるプロトン化状態 ($p\text{CA}$ 、 $p\text{CA}_1^-$ 、 $p\text{CA}_2^-$ 、 $p\text{CA}^{2-}$) をとることができる。この 4 つの *p*-クマル酸の吸収スペクトルに関する多くの実験的、理論的研究が行われており、それぞれ異なる励起エネルギーを示すことが知られている¹⁻³。しかし、プロトンが付加する位置によってスペクトルシフトが異なる原因を解明した例は未だない (特に $p\text{CA}_1^-$ と $p\text{CA}_2^-$ の励起エネルギーが大きく異なる)。また溶媒がスペクトルに与える影響を考察した理論研究も存在しない。*p*-クマル酸は、PYP 中では $p\text{CA}_2^-$ の状態で存在し、周りの残基の影響でさらにスペクトルシフトする⁴。このため、プロトン化や溶媒などの周囲の環境がスペクトルに与える影響を解明することは、蛋白質色素の研究として非常に重要である。そこで、我々は量子化学計算を行うことで、異なるスペクトルシフトを示す原因を考察した。また、RISM-SCF-SEDD 法⁵を用いて、この 4 種類の *p*-クマル酸の水溶液中の吸収スペクトルを算出し、溶媒効果がスペクトルに与える影響を考察した。

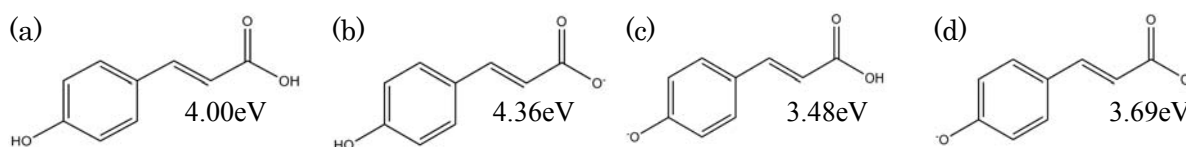


図 1. (a) $p\text{CA}$ 、(b) $p\text{CA}_1^-$ 、(c) $p\text{CA}_2^-$ 、(d) $p\text{CA}^{2-}$ の構造。数字はそれぞれの励起エネルギー (水溶液中) を示す。

[計算方法] 構造最適化は DFT(B3LYP)法で行った。気相中の励起エネルギー計算には TD-DFT(B3LYP)法を用いた。水溶液中の励起エネルギーの計算には、RISM-SCF-SEDD/TD-DFT(B3LYP)法を用いた。基底関数はすべての計算で、炭素原子と水素原子に cc-PVTZ、酸素原子に aug-cc-PVTZ を用いた。ただし、f 軌道は取り除いた。計算パッケージは、構造最適化には Gaussian03 を使用した。気相中、水溶液中の励起エネルギーの計算には Gamess を使用した。

[結果と考察] Putschögl ら¹によって、 $p\text{CA}$ 、 $p\text{CA}_1^-$ 、 $p\text{CA}_2^-$ の水溶液中の吸収スペクトルが測定されている。また、Rocha-Rinza ら²によって $p\text{CA}_2^-$ (ただし、カルボキシル基の水素をメチル基に置換) の水溶液中の吸収スペクトルが観測されている。これらの実験で得られた励起エネルギーと、今回の計算で得られた気相中、及び水溶液中の励起エネルギーを図 2 にまとめた。計算で得られた気相中の励起エネルギー

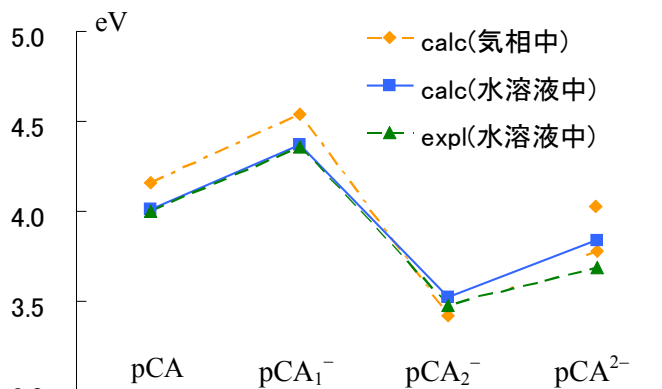


図 2. 4 つの *p*-クマル酸の励起エネルギー

(黄色線) と水溶液中の励起エネルギー (青線) を比較したところ、 $0.06\text{eV}\sim 0.24\text{eV}$ 程度異なることが分かった。双方とも、 $p\text{CA}_1^-$ は $p\text{CA}$ に比べてブルーシフトしており、 $p\text{CA}_2^-$ はレッド

シフトした。つまり、励起エネルギーの順番に入れ替わりは見られなかった。しかし、水溶液中の励起エネルギーの計算結果（青線）は、実験値（緑線）と良い一致を示し、溶媒効果を取り入れたことで、励起エネルギーの値を定量的に正しく評価できた。

p-クマル酸の励起状態の帰属に関しては未だにコンセンサスが得られていない。今回の我々の計算結果によると、4つの*p*-クマル酸の水溶液中の励起エネルギーは、図3に示したような分子全体に広がった形をした軌道間の遷移（7a'' → 8a''）が最も寄与していることが分かった。一方、気相中でも、pCA、pCA₂⁻、pCA²⁻は水溶液中と同様の傾向を示した。しかし、pCA₁⁻では6a'' → 8a''と6a'' → 9a''の両方が大きく寄与していた。これら電子遷移に最も寄与するKS軌道の軌道エネルギー差を図4に示した。この軌道エネルギーの振る舞いは、図2に示した励起エネルギーの振る舞いと同様である。つまり、4つの*p*-クマル酸の励起エネルギー差は、これらの軌道間の軌道エネルギー差から生じているといえる。

図5にpCA₁⁻の軌道エネルギー準位を示した。実線はa''対称の軌道、点線はa'対称の軌道である。カルボキシル基の酸素に局在化した軌道を橙色で示した。矢印は励起エネルギーに寄与する電子遷移を示している。気相中では分子全体に広がった6a''軌道の上にカルボキシル基に局在化した7a''軌道が存在していた。また、分子全体に広がった8a''軌道とベンゼン環に局在化した9a''軌道準位が非常に接近していた。一方、水溶液中では7a''軌道の準位が大きく下がり、5a''軌道になった。これは、カルボキシル基に局在化した7a''軌道は溶媒効果による安定化を受けやすいためだと考えられる。このように、溶媒効果により軌道の順番が入れ替わるため、励起エネルギーに寄与する軌道が異なると考えられる。

[文献]

1. M. Putschögl, P. Zirak, A. Penzkofer, *Chem. Phys.*, **343**, 107 (2008).
2. T. Rocha-Rinza, O. Christiansen, J. Rajput, A. Gopalan, D. B. Rahbek, L. H. Andersen, A. V. Bochenkova, A. A. Granovsky, K. B. Bravaya, A. V. Nemukhin, K. L. Christiansen, M. B. Nielsen, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 9442 (2009).
3. Y. Ma, M. Rohlfing, C. Molteni, *J. Chem. Theor. Comp.*, **6**, 257 (2010).
4. T. E. Meyer, *Biochim. Biophys. Acta*, **806**, 175 (1985).
5. D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, **126**, 244504 (2007).

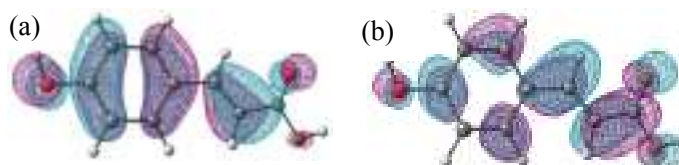


図3. pCA（水溶液中）の(a)7a''軌道と(b)8a''軌道

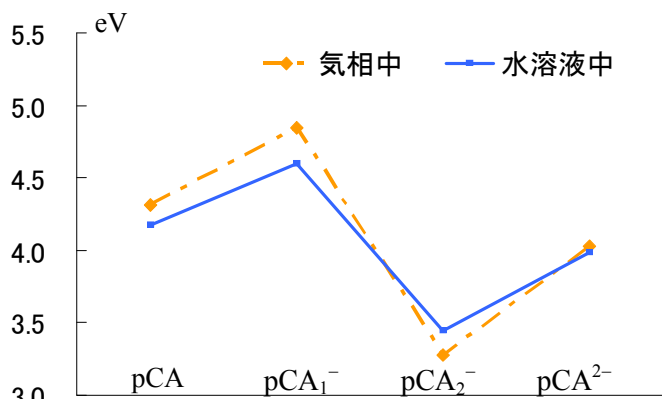


図4. 電子遷移に寄与する軌道間のエネルギー差

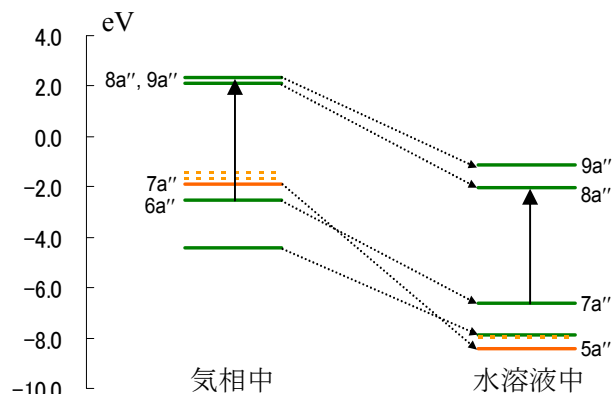


図5. pCA₁⁻の軌道エネルギー準位

2P092

Sapporo 基底関数：H-Xe の高性能縮約型基底関数の開発と公開

(北大院理*，苫駒大**，室工大院工***)

野呂武司*，関谷雅弘**，古賀俊勝***

[序]本研究では、H-Xe に対して、古賀-館脇の非相対論セグメント型基底関数及び新たに開発した相対論効果を考慮したセグメント型基底関数に、これまでに開発した高精度の縮約型電子相関用基底関数を加えて、高精度かつコンパクトな DZP, TZP, QZP 関数を開発した。この際、むだな縮約や冗長性を取り除き、精度は保ちながら、これまで広く利用されている基底関数よりもはるかに規模の小さな関数系を実現した。この基底関数を Sapporo 基底関数と名づけ web 上で公開した。

[開発]基底関数の作成にあたり、電子相関を s ブロックに対しては $(n-1)s(n-1)pns$ 、 p ブロックに対して $nsnp$ 、 d ブロックでは $(n-1)s(n-1)p(n-1)dns$ まで考慮した。実際の計算において、ここでは想定されていない殻の電子相関を扱う場合には、占有軌道の分割や相関基底の追加が必要となる。逆に、上記の殻のうち部分的にしか電子相関を考慮しない場合には、基底関数が必要以上に自由度を含むことになるが、計算上問題は生じない。なお、H-Ar に対しては非相対論基底関数を相対論計算にそのまま使用しても分子計算の精度に影響を与えないことを確認したので、H-Ar に対しては非相対論計算用基底関数のみを作成し、K-Xe に対しては非相対論用と相対論用の双方を開発した。

DZP, TZP, QZP のサイズは、各殻に対して最大の方位量子数 l より 1 だけ大きな $l+1$ までの関数一つずつ最小基底に加えるのが DZP であり、TZP, QZP と大きくなるにしたがって、さらに 1 だけ大きな l まで一個ずつ関数を増加させる。例えば、 p ブロックでは、DZP で $1s1p1d$ 、TZP で $2s2p2d1f$ 、QZP では $3s3p3d2f1g$ となる。複数の殻を考える場合には、この考え方をそれぞれの殻に適用し積み重ねて得られる基底関数を基本セットとした。ただし、このままでは s ブロックや d ブロックでは、基底関数の規模が非常に大きくなりすぎて使いにくい。そこで、藤永等による Well Tempered Set を拡張した原始ガウス型基底関数を使って理想的な原子自然軌道 (ANO) を作り、この ANO による DZP, TZP, QZP による電子相関エネルギーを計算し、これらの値を著じるしく悪化させない範囲で基底関数の規模を縮小した。表-1 に Ca, Fe, Se の結果を示した。表中の corr は相関エネルギー、% は ANO による相関エネルギーに対する割合を表わす。 d ブロックを除いて DZP, TZP では基本サイズで ANO の相関エネルギーを 90% 以上再現しており十分満足できる。遷移金属では DZP に対して d 関数が基底状態と励起状態を共に表現することが必要であるため、基本セットよりも 1 個だけ大きくなっている。QZP では、どの原子に対しても TZP からの s, p, d 関数の増加分を減らすことができた。

表-1

atom	type	size	HF(au)	corr(au)	%
Ca	DZP	[6s5p1d]	-676.740302	-0.211762	99.4
	TZP	[8s6p3d1f]	-676.740828	-0.270827	97.7
	QZP	[9s7p4d2f1g]	-676.740986	-0.291981	97.0
Fe	DZP	[6s4p3d1f]	-1262.410585	-0.377258	91.8
	TZP	[8s6p4d2f1g]	-1262.411661	-0.505567	91.7
	QZP	[9s7p5d3f2g1h]	-1262.412124	-0.573956	95.8
Se	DZP	[5s4p2d]	-2399.812912	-0.088734	94.7
	TZP	[6s5p3d1f]	-2399.814570	-0.122052	98.8
	QZP	[7s6p4d2f1g]	-2399.814970	-0.130564	99.6

[他の基底関数との比較] 基底関数のサイズと Fe の HF エネルギーと相関エネルギーについて、本研究で開発した基底関数 (Sapporo 基底関数) と cc-型基底関数、及び Roos 等による ANO 基底関数との比較を表-2 に掲げた。

表-2

atom	type	size (No-pGTF)	HF(au)	corr(au)
Sapporo	DZP	[6s4p3d1f](16/13/9/2)	-1262.410585	-0.377258
	TZP	[8s6p4d2f1g](18/13/10/3/2)	-1262.411661	-0.505567
	QZP	[9s7p5d3f2g1h](18/13/9/3/2/1)	-1262.412124	-0.573956
ANO	DZP	[6s4p2d1f](126/60/20/6)	-1262.438880	-.280366
	TZP	[8s6p4d2f1g](168/90/40/12/4)	-1262.443083	-.495690
	QZP	[8s7p6d4f2g](168/105/60/24/8)	-1262.443149	-.562484
cc	TZP	[9s8p6d3f3g](117/78/24/3/3)	-1262.442577	-.577237
	QZP	[10s9p7d4f3g2h](150/105/43/4/3/2)	-1262.443595	-.606167

Sapporo 基底は、HF エネルギーでは他の基底関数よりも若干劣っているが、これは内殻軌道の項数による違いであり、原子価電子の記述には影響を与えないと考えている。相関エネルギーに関しては ANO よりも全般的に良い結果を与えている。cc 基底は Sapporo 基底よりも TZP, QZP のいずれも絶対値の大きな値を与えているが、サイズから判断すると、Sapporo 基底の QZP が cc の TZP に対応すると考えるべきであろう。表中の size(No-pGTF) に CGTF の大きさと各 l の原始 GTF の項数の総和を示した。Sapporo 基底だけがセグメント型であることを反映して、他の 2 つの基底関数に比べて格段に項数が少なくコンパクトな基底関数である。

[web アプリケーションによる公開] Sapporo 基底関数は、<http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/> で公開している。利用者が原子名、基底関数の名前、使用ソフトウェアなどを指定すれば、基底関数が入力形式を整えて出力される。現在、ソフトウェアとしては、Gaussian, Gamess, Molpro, Molcas, Turbomole, Dirac, NWChem, Alchemy, Atomci に対応している。

分割法に基づく大規模共役系分子に対する計算手法の開発

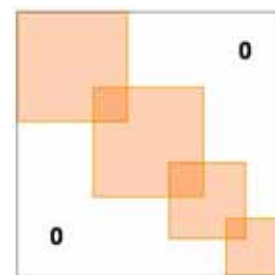
(慶應大・理工*、アドバンスソフト株式会社**) 木下 朋子*、日野 理**、藪下 聡*

【序】近年の計算機能力の急速な発展と効率化された計算手法の開発により、大きなサイズの分子についての量子化学計算が可能になりつつある。しかしながら、機能性分子探索のためのナノ分子や創薬の分野での生体分子などで扱われる分子に関して、汎用性のある手法は、基本的な Hartree-Fock(HF)法に対する近似法でさえも未だ確立されていない。巨大分子では量子化学計算手法の基本となる HF 法の計算でさえも困難を伴う。この HF 計算の実行には、基底関数の数を N とすると、 $O(N^4)$ の2電子積分の計算が必要とされ、計算の過程で行われる対角化には $O(N^3)$ の計算量を必要とするためである。計算精度を落とすことなく、これらの計算コストを軽減し、汎用性の高い $O(N)$ 法の開発が望まれている。

このようななか、フラグメント分子軌道 (Fragment Molecular Orbital: FMO) 法や、分割統治 (Divide and conquer: DC)法といった、分割法に基づく手法が開発されている。これら手法では、(i)部分分割、(ii)部分空間での計算、(iii)全系の再構築という過程を経て、効率的な巨大分子計算を可能にしている。しかしながら、これらの手法は大規模分子の計算可能にしているが、非局在電子が関与するような系、つまり、部分分子間の相関が強い系を表現するためには、計算資源の増大を伴う。本研究では、これらの手法について考察することにより、分割される部分分子間の相関が強い、共役分子でも表現できるスキームを検討し、大規模共役分子へと適用可能な手法を開発することを試みる。

【手法】ここで開発する分割法に基づく手法では、まず、大規模分子を部分分子へと分割する。その際、分割された部分分子間に重なりをもつことは許容する。この分割に応じて、部分分子ブロック間の要素のうち重複のない原子軌道間の表現行列の要素を0という制限を課すことができる【図1】。この原子基底表現行列において0でない行列要素の集合を L^2 と定義する。【図1】では、模式的にブロック行列の形で表現したが、その必要はない。重要なのは行列要素の数が少ない、つまり、表現行列が疎であることである。これにより、Hartree-Fock-Roothaan 方程式で扱う行列要素の数を大幅に削減することが可能である。このような計算はふたつの部分分子を統合したブロックを定義しなおして計算を行うこともできる。これを dimer システムでの計算とすれば、【図1】の制限を使った計算は monomer システムと呼ぶことができる。これらの計算結果を使って、全系に対する物理量の再構築を行う。この、再構築には FMO 法で採用されている、エネルギー、電荷密度がダイマーの和から重複した分のモノマーを引くという、いわゆる FMO ansatz の応用を試みる。

本手法では、閉殻系のフォック行列を以下のように近似する。



【図1】
表現行列における
行列要素の集合 L^2

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma} P_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu | \rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma | \rho\nu) \right]$$

$$h_{\mu\nu} = 0 \quad (\mu, \nu) \notin L^2 \quad (1)$$

$$(\mu\nu | \rho\sigma) = 0 \quad (\mu, \nu), (\rho, \sigma) \notin L^2, \quad (\mu\sigma | \rho\nu) = 0 \quad (\mu, \sigma), (\rho, \nu) \notin L^2$$

μ, ν, ρ, σ は、原子軌道を示すインデックスであり、有限の値をもつか 0 になるかはペアインデックスが、【図 1】で定義された L^2 に属するかどうかにより決定される。また、重なり行列も式(1)の 1 電子ハミルトニアンと同様の制限を課す。この近似でのエネルギーは $E = \text{Tr}[\mathbf{P}(\mathbf{h} + \mathbf{F})]$ で与えられる。

N_{block} を部分分子の数とすると、同様の計算を $N_{\text{block}}(N_{\text{block}} - 1)/2$ 組のダイマー計算を行い、それぞれの結果である E^{mono} 、 $E_{I,J}^{\text{dimer}}$ から、本手法でのエネルギー値を以下のように定義する。

$$E = \sum_{I,J} E_{I,J}^{\text{dimer}} - \left(N_{\text{block}} \binom{N_{\text{block}} - 1}{2} - 1 \right) E^{\text{mono}} \quad (2)$$

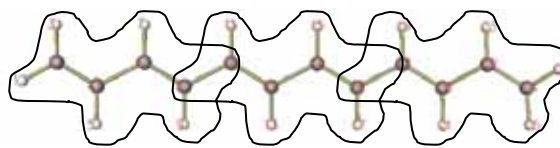
【数値結果】 本手法の数値的特性を考察するため典型的共役分子であるポリエン鎖 (C_nH_{n+2} , $n=12,30$) について計算を行った。基底関数は STO-3G、分子構造は conventional な HF 法での結果を用いている。部分分子としては、 C_4H_6 型の分子を採用している【図 2】。

$n=12$ についての、conventional HF 法とのエネルギー差と行列要素の充填率を【表 1】に示す。充填率は有限の値をもつ表現行列要素の数を conventional 法の行列要素の数で割ったものである。本手法では式(1)のようなフォック行列を定義しているため、2 電子積分の充填率はこの値の約 2 乗となる。この表から、分かるように個々の monomer, dimer 計算のエネルギーは conventional HF 法と比較して最大 2.98mHartree の差があるが、最終的に得られる本手法のエネルギーは 0.003mHartree と大きく改善される。

さらに大きな系である $n=30$ の場合には本手法の特徴が顕著になる。採用した分子分割は $n=12$ の場合と同じ C_4H_6 型の部分分子であり(中央のみ C_6H_8 型)、は $N_{\text{block}} = 7$ である。このため、個々の計算に使用される 2 電子積分の全体に対する割合は $n=12$ のときよりも減少する。1 電子積分の充填率は最大で 30% であり、2 電子積分についてはその二乗、つまり 9% と見積もることができる。さらには、フォック行列は conventional HF のものよりも疎であることから、基底関数の 3 乗のコストを必要とするフォックの対角化(またはエネルギー汎関数の最適化)の過程の計算量をやはり大幅にカットすることができる。そして、エネルギーに関しては、個々のシステムの計算誤差は最大で 8.993mH であったが、本手法では 0.014mH まで誤差を小さくすることができた。理論の詳細、大規模系への応用に関する数値的考察については当日報告する。

【表 1】 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ 分子計算結果

$E_{\text{mono/dim}} [I-J]$	Energy error(mH)	充填率
E_{mono}	-2.980	0.51
$E_{\text{dim}} [2-1]$	-1.490	0.68
$E_{\text{dim}} [3-1]$	-2.977	0.80
$E_{\text{dim}} [3-2]$	-1.489	0.68
E	0.003	



【図 2】 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ 分子の部分分子分割

FMO-MD 法への MP2 の導入

(1 産総研, 2 立教大, 3 東大生産研, 4 NEC ソフト, 5 衛研)

○古明地勇人¹, 望月祐志^{2,3}, 沖山佳生³, 山下勝美⁴, 中野達也^{3,5}

I. 序

FMO-MD 法は、フラグメント分子軌道法[1]に基づいた、非経験的分子動力学シミュレーション法である[2]。FMO-MD 法は、今までは HF レベルの計算しかできなかったが、今回、電子相関の効果を取り入れるために、FMO のエネルギー計算では常用されている MP2 法[3]を導入した。このポスターでは、実装の概要と水を対象にしたテスト計算について報告する。

II. 方法

(1) MP2 エネルギー勾配の実装

MP2 のエネルギー勾配（距離微分）計算の実体は、相関密度行列、エネルギー荷重密度行列、ならびに非分離性 2 体密度行列（逆変換 MP2 振幅に相当）を生成して基底関数積分の微分(pq,rs)^xと縮約する操作である[4,5]。独自の並列化・積分直接処理アルゴリズムに基づく密度行列生成カーネルの開発は 2008 年秋に終了していたのだが、当初から 2 体展開(FMO2)だけでなく、3 体展開(FMO3)までカバーすることを意図したため、FMO-MD のシステムとして使えるようになったのは 2009 年秋となってしまった[6]。プログラムの特徴の説明として、応答密度を決める CPHF 方程式

$$\sum_{jb} [\delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + 4(ia, jb) - (ij, ab) - (ib, ja)] P_{bj} = L_{ai}$$

を取ると、左辺のヘッシアン部は反復求解中 Fock 様技法によって基底関数積分から直接計算する。また、右辺のラグランジアンは形式的に 4 項の寄与を含むが、最もコストの高い(ia,bc)と MP2 振幅に関する縮約は露な変換を回避するやり方で済ませる。全体としては、並列化、積分処理共に凝った実装となっている。もちろん、凍結内殻の制限も可能である。なお、「HF 計算は 3 体まで考慮するが、MP2 補正は 2 体のみ」というオプションもあり、これを FMO(3)と呼んで、通常の FMO3(HF、MP2 とともに 3 体まで考慮)と区別する。

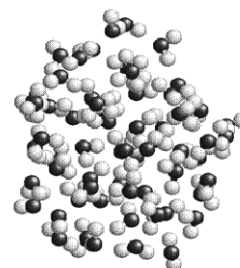
最後に、以上の MP2 エネルギー勾配を導入した ABINIT-MPX を、従来のように MD ソフトウェア PEACH に連結し[2]、MP2/FMO-MD を実装した。

(2) テスト計算

HF と MP2 で、FMO-MD 計算を行い、水の O-O 動径分布関数 RDF を比較した。調和型ポテンシャルで半径 7.95 Å の球内に束縛された、水 64 分子を対象にした (図 1)。TIP3P モデルの古典力場でアニールし、最適化した構造を初期構造とした。これを、HF/FMO2-MD で 0.5 ps 掛けて 298K まで昇温し、その時点で、HF/FMO3-MD、MP2/FMO3-MD、MP2/FMO(3)-MD の三種類の条件に切り替え、3 ps

までトラジェクトリーを作成した。いずれにおいても、基底関数は 6-31G*、時間ステップは 1 fs に設定した。RDF は、0.7-3.0 ps のトラジェクトリーを用いて計算した。球の表面効果のある程

図 1 水の初期構造



度低減するため、「中心から 4Å 以内の O 原子」の周囲の O 分布を計算した。計算機は、3.0GHz の Quad-Core Xeon、総計 16 コアを利用した。

III. 結果と考察

まず、FMO-MD の 1 ステップあたりの計算時間 (エネルギー+力) を示す (表 1)。FMO3 の場合、HF に対し MP2 は 1.4 倍になったのみである。また MP2/FMO(3)では、ほとんど HF と同程度の計算時間に収まっている。これらから、MP2 が効率良く実装されたことがわかる。

表 1 FMO-MD1 ステップあたりの計算時間(分)

HF/FMO3	MP2/FMO(3)	MP2/FMO3
24.9	25.5	34.6

次に、水の RDF を示す (図 2)。

第 1 ピークの位置に関しては、HF と MP2 の差は顕著で、前者は 2.9Å なのに対し、後者は、2.7-2.75 Å である。実験値は、概ね 2.75Å 程度なので(例えば [7])、MP2 計算のほうが、実験値に近い。

また、第 1 ピークの高さについては、MP2 のほうが HF に較べて有意に高い。これは、MP2 により分散力などが考慮され、水がより強く凝集したと考えられる。一方、FMO3-MP2 に較べて FMO(3)-MP2 のピークが低いことは、FMO(3)-MP2 では 3 体の電子相関効果の取り込みが不十分なため、凝集が弱くなったことの反映なのかも知れない。ただし、ピークの高さに関しては、今回の計算は、非周期境界で、かつ、RDF の計算に使った時間が 2.3 ps のみなので、定量的な結論は見送り、今後の課題とする。

まとめると、MP2 エネルギー勾配の導入により、FMO-MD を MP2 レベルで、高速に行うことが可能になった。HF/FMO-MD と MP2/FMO-MD で水の RDF(O-O)を計算したところ、HF に較べて MP2 のほうが実験に近いピーク位置を得ることができた。今回の改良により、FMO-MD で疎水性の高い分子も扱うことができるようになるだけでなく、さらに、始原系・遷移状態・生成系で差分相関が効くような反応の定量的な記述も可能になることを期待している。

謝辞: 本研究は、東大生産研 CISS プロジェクト、ならびに立教大学 SFR からの支援を受けている。

[1] Kitaura et al. *Chem. Phys. Lett.* **312** (1999) 319.

[2] Komeiji et al. *Chem. Phys. Lett.* **372** (2003) 342, *J. Comput. Chem.* **30** (2009) 40.

[3] Mochizuki et al., *Chem. Phys. Lett.* **396** (2004) 473.

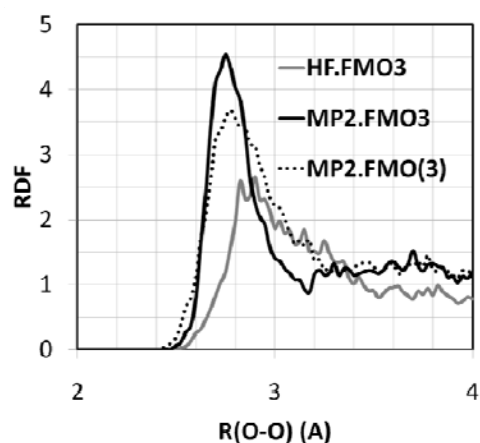
[4] Aikens et al., *Theor. Chem. Acc.* **110** (2003) 233.

[5] Ishimura et al., *J. Comput. Chem.* **28** (2007) 2034.

[6] Mochizuki et al., submitted for publication.

[7] Hura et al. *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 9140.

図 2 水の RDF (O-O)



FMO 法の超並列化への取り組み

(九大情基セ*、九州先端研**) ○稲富雄一*、眞木淳**、本田宏明**、西田晃*、高見利也*、
小林泰三*、青柳睦*

【はじめに】フラグメント分子軌道(FMO)法[1-3]は、たんぱく質などの巨大分子に対する第一原理電子状態計算を行うために開発された計算手法である。FMO 法では、巨大な分子を小さなフラグメントに分割して、各フラグメント (モノマー) とフラグメントペア (ダイマー) に対する電子状態計算を行うことで、分子全体の電子状態を近似する。各モノマー (ダイマー) の電子状態計算を独立に行うことができるため、FMO 法は並列処理向きの計算手法であり、1000 並列規模であれば高い並列化効率で計算できることが示されている。しかし、現在のプログラムで数万～数 10 万並列の FMO 計算を効率よく行うことは、非常に難しいと考えられる (後述)。現在稼働中のスーパーコンピュータ(スパコン)には 10 万並列を超えるような並列計算機も存在しており、日本で開発中の次世代スパコン[4]も 64 万並列を超えることが発表されている。このような現状を考慮すると、近い将来に、大学の大型計算機センターでも数万並列の計算を日常的に行えるようになることが予想される。そのような中で、量子化学計算を行う研究者がそのような大規模計算機を活用するためには、効率的な超並列処理が可能な量子化学計算プログラムの開発が急務である。我々は、並列 FMO 計算に特化したプログラム OpenFMO の開発をこれまで行ってきており、MPI を用いた並列化も行った。そこで今回、FMO 法の効率的な超並列実行を行うために、OpenFMO を改良して、数万プロセッサを用いた超並列処理を効率的に行うことのできるプログラム (超並列 OpenFMO) を開発することを研究の目的とした。本ポスターでは、超並列化の現状を報告する。

【超並列化における課題】 n プロセッサを用いた並列処理を行った場合、 n 倍速くなること (linear-scaling) が理想であるが、一般の並列処理では、それよりも速度が低下する。このように、並列処理の効率 (並列化効率) が低下するのは、アルゴリズムにおいて逐次処理が存在したり、各プロセッサへのジョブ割り当てが均等にできなかったりして、並列処理できない (していない) 部分が存在することが大きな原因としてあげられる。処理全体における

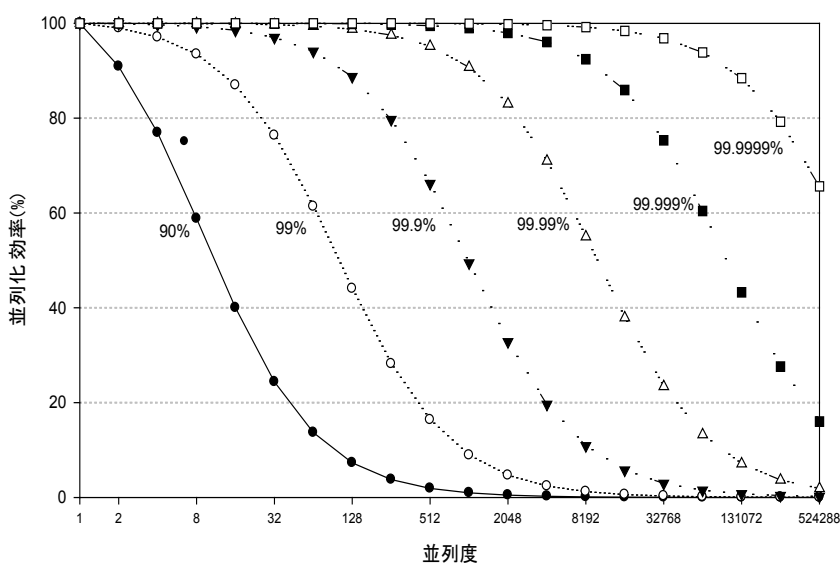


図 1 : いくつかの並列化率での並列化効率の並列度に対する変化 (グラフ内の数値は並列化率(%))

並列処理可能部分の割合（並列化率）と並列化効率の関係を図 1 に示すが、これを見て分かる通り、並列計算に使用するプロセッサ数（並列度）が大きくなるに従って、並列化率の影響が大きくなるのが分かる。したがって、効率のよい超並列実行を行うためには各プロセッサに均等に計算を割り当て、並列処理していない時間をできるだけ削減することが必要である。また、数～数 10 プロセッサを搭載した小規模メモリ共有型（SMP）並列計算機（ノード）を高速ネットワークで接続した大型計算機が主流となっているが、ノード間とノード内の通信速度には大きな差があるため、その通信性能差を意識したプログラム開発も、並列性能向上には必須である。

【超並列化に向けた方針】 OpenFMO の並列化効率を向上させるために、我々は、各モノマー（ダイマー）の電子状態計算部分に対して、MPI を用いたプロセス並列化と OpenMP を用いたスレッド並列化との組み合わせによるハイブリッド並列化を行う方針にした。このハイブリッド並列化は、ノード間の通信速度とノード内の通信速度の違いを考慮したプログラム開発を比較的容易に行うことができるため、最近の大型並列計算機向けのプログラム手法である。また、ノード内に比べると遅いノード間通信の回数が削減でき、それに伴って、通信資源の競合も抑えることが可能となるため、その点からも並列性能向上に有効であると考えられる。HF 法をベースとした FMO 計算で負荷の大きな部分の 1 つである 2 電子積分プログラムを、MPI だけを用いて（フラット MPI）並列化した場合とハイブリッド並列化した場合との並列性能の違いを図 2 に示す。ノード当たり 8 プロセッサの計算機 2 台を GbE で結合した並列計算機を用いて 2 電子積分計算を行った場合の結果である。通信が 1 つのノード内で済む 8 並列までは、どちらの並列化手法でも性能に大きな差が見られない。ところが、2 つのノード間での通信が必要となる 16 並列になると、フラット MPI では速度向上率が理想的な場合（linear-scaling）に比べて低下しているのに対して、ハイブリッド並列化ではほぼ理想的な速度向上がみられていることが分かり、ハイブリッド並列化の有効性が示された。

FMO 計算では、2 電子積分の他にもフラグメント間クーロン相互作用を求めするために、いくつかの分子積分が存在し、計算負荷も高いため、その部分についてもハイブリッド並列化を行う予定である。

【謝辞】 本研究は九州大学と理化学研究所との共同研究「次世代スーパーコンピュータシステム向け OpenFMO 計算性能最適化に向けた基本設計」の支援による。また、九州大学情報基盤研究開発センターの計算機を使用して計算を行った。

参考文献: [1] K. Kitaura et al., Chem. Phys. Lett., Vol.312, pp.319-324 (1999) [2] K. Kitaura et al., Chem. Phys. Lett., Vol.313, pp.701-706 (1999) [3] T. Nakano et al., Chem. Phys. Lett., Vol.318, pp.614-618 (2000) [4]
URL : http://www.nsc.riken.jp/index_j.html

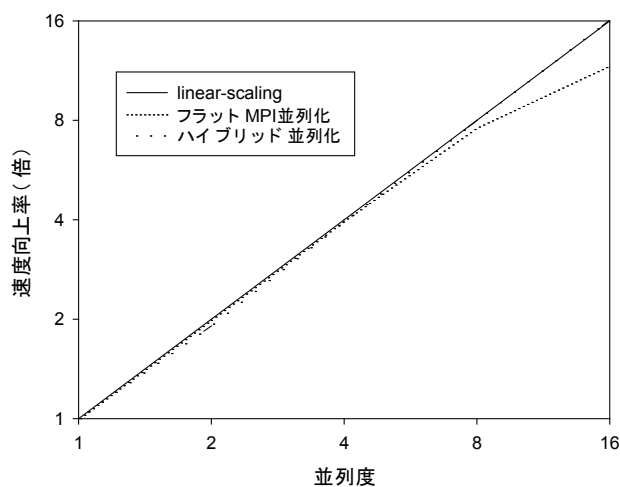


図 2 : 2 電子積分プログラムにおけるフラット MPI 並列化とハイブリッド並列化の性能比

計算対象 : (Gly)₅ (6-31G*, 38 原子, 349 関数)

計算機 : (quad-core Xeon × 2/node, 2nodes, network=GbE)

[1] 序：我々は先に拘束条件付きの時間依存変分法の理論を展開し、古典力学拘束系と同様に運動自由度を第1類と第2類自由度に分類できることを示した¹。ここではさらにダイナミクスで凍結対象とする運動自由度が満たすべき必要条件として、TDVPにおける拘束自由度の正規性条件²の吟味とその応用例を報告する。

[2] 拘束条件の正規性とポアソン括弧：ここではまず正規性条件が、凍結空間 Ω 内の自由度が構成するポアソン括弧行列の正則性(第2類性)に同値となることを示す。流通座標 $\{\alpha_i\}_{i=1,2N}$ での一般化されたポアソン括弧 (Generalized Poisson Bracket: GPB) は次式で定義される。

$$\{r, s\} = \sum_{i=1}^{2N} \sum_{j=1}^{2N} \frac{\partial r}{\partial \alpha_i} (B^{-1})_{ij} \frac{\partial s}{\partial \alpha_j}. \quad (1)$$

ここで r, s は適当なスカラー量であり、 B_{ij} 行列は歪エルミート (Skew-Hermitian) 行列である。 $2N$ 個の成分を持つベクトル r, s の時は、 $(R)_{ai} = \frac{\partial r_a}{\partial \alpha_i}$, $(S)_{bj} = \frac{\partial s_b}{\partial \alpha_j}$ として、 $\{r, s\} = RB^{-1}S^\dagger$ 。また、流通座標 $\{\alpha_i\}_{i=1,2N}$ 自体のポアソン括弧は $\{\alpha, \alpha\} = B^{-1}$ と成る。今、 f が正規拘束自由度であるとすると、正則な流通座標自由度 $\{\alpha_i\}_{i=1,2N}$ を用いて、ポアソン括弧の基本的性質より、

$$\{f, f\} = \frac{\partial f}{\partial \alpha} \{\alpha, \alpha\} \frac{\partial f}{\partial \alpha}. \quad (2)$$

が成立する。従って f が正規自由度であれば、

$$\{f, f\}|_{\Omega=0} = \left. \frac{\partial f}{\partial \alpha} \right|_{\Omega=0} \left. \{\alpha, \alpha\} \right|_{\Omega=0} \left. \frac{\partial f}{\partial \alpha} \right|_{\Omega=0} \neq 0. \quad (3)$$

となる。この逆も容易であるので、結局、自由度 f が正規自由度であることと、それらの成すポアソン括弧行列 $\{f, f\}$ が正則となることは同値となる。

[3] 追加設定される拘束条件の正規性：次に、以上の応用例として、新たに追加設定される拘束自由度の正規性を、ポアソン括弧行列の正則性で判定する。今、既存で正規な拘束自由度を $f : \{f_a\}_{a=1,2N}$ とし、これに新たに付加する拘束自由度を $g : \{g_b\}_{b=1,2M}$ とする。そして、これら全体 $2(N+M)$ 次元の拘束自由度を集合的に $h = (f, g)$ 、拡大された凍結空間を $\{\tilde{\Omega} : \{f_a(\alpha)\}_{a=1,2N}, \{g_b(\alpha)\}_{b=1,2M}\}$ で記す。既存拘束自由度 f は正規ゆえ、ポアソン括弧行列 $\{f, f\}$ は正則行列である。従って、

$$\{h, h\}|_{\tilde{\Omega}=0} = \left. \begin{array}{cc} \{f, f\} & \{f, g\} \\ \{g, f\} & \{g, g\} \end{array} \right|_{\tilde{\Omega}=0} = \left. \{f, f\} \right|_{\tilde{\Omega}=0} \left. \{g, g\} - \{g, f\} \{f, f\}^{-1} \{f, g\} \right|_{\tilde{\Omega}=0} \quad (4)$$

これより、凍結空間全体の $\{h, h\}$ が非正則行列となる場合を分類すると、まず、行列 $\{f, g\}|_{\tilde{\Omega}=0} = 0$ すなわち g が f に対して局所的に第1類となり、かつそのゲージ固定条件が不備 $\{g, g\}|_{\tilde{\Omega}=0} = 0$ の場合か、あるいは、新たに付加した拘束自由度の変分 $\delta g|_{\tilde{\Omega}=0}$ に、既存の拘束自由度の変分 $\delta f|_{\tilde{\Omega}=0}$ に従属する成分しか含まれていなかった場合である事が判る。

[4] TDVP-EOM 特異点と局所的非正規性：2つ目の応用例として、一般に非正準変数系となる TDVP-EOM での特異性の問題を、拘束条件付きの正準変数系に変換し、それら拘束条件の正準変数

¹ K. Ohta, Phys. Rev. **A70**, 022503 (2004).

² 拘束自由度の正規性条件とは、凍結空間内の自由度 $\{\Omega : \{f_a(\alpha)\}_{a=1,2N}\}$ の任意変分 $\{\delta\Omega : \{\delta f_a\}_{a=1,2N}\}$ が、凍結空間を構成する流通座標の独立変分 $\{\delta\alpha_i\}_{i=1,2N}$ を用いて、次式により表わされることである (cf. M. H. Henneaux, C. Teitelboim, *Quantization of Gauge Systems*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1992) ;

$$\delta f_a = \sum_{i=1}^{2N} \frac{\partial f_a}{\partial \alpha_i} \Big|_{\Omega=0} \delta \alpha_i, \quad \left. \frac{\partial f}{\partial \alpha} \right|_{\Omega=0} \neq 0.$$

によるポアソン括弧の正則性で吟味できることを示す。まず通常の TDVP における Euler 方程式を整理すると、TDVP パラメータ $\{\alpha_i\}_{i=2N}$ を非正準変数とする EOM として

$$\sum_{j=1}^{2N} B_{ij} \dot{\alpha}_j = \frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial \alpha_i}. \quad (5)$$

が得られる。ここで $B_{ij} = i \left(\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} | \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_j} \rangle - \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_j} | \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} \rangle \right)$ 。そこで、新たに“運動量”に相当する新変数 $\{\beta_i\}_{i=1,2N}$ を、第 1 次拘束条件 $\phi_i(\beta, \alpha) = \beta_i - i \langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} \rangle = 0$ 、及び未定乗数 $\{\lambda_i\}_{i=1,2N}$ と共に導入する。すると、拘束自由度のポアソン括弧 $\{\phi_i, \phi_j\}$ は、正準変数 $\{\alpha_i, \beta_i\}_{i=1,2N}$ 表示で

$$\{\phi_i, \phi_j\} = \sum_{k=1}^{2N} \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial \alpha_k} \frac{\partial \phi_j}{\partial \beta_k} - \frac{\partial \phi_j}{\partial \alpha_k} \frac{\partial \phi_i}{\partial \beta_k} \right) = i \left(\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} | \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_j} \rangle - \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_j} | \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} \rangle \right) = B_{ij}. \quad (6)$$

となる。また、拘束条件付き正準変数系での EOM が $\dot{\alpha}_i = \lambda_i$, $\dot{\beta}_i = \frac{d}{dt} \left[i \langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} \rangle \right]$ であること、さらに $\{\phi_i, \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle\} = -\frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial \alpha_i}$ であることにより、未定乗数 $\{\lambda_i\}_{i=1,2N}$ を決定する第 2 類拘束の整合性条件式¹

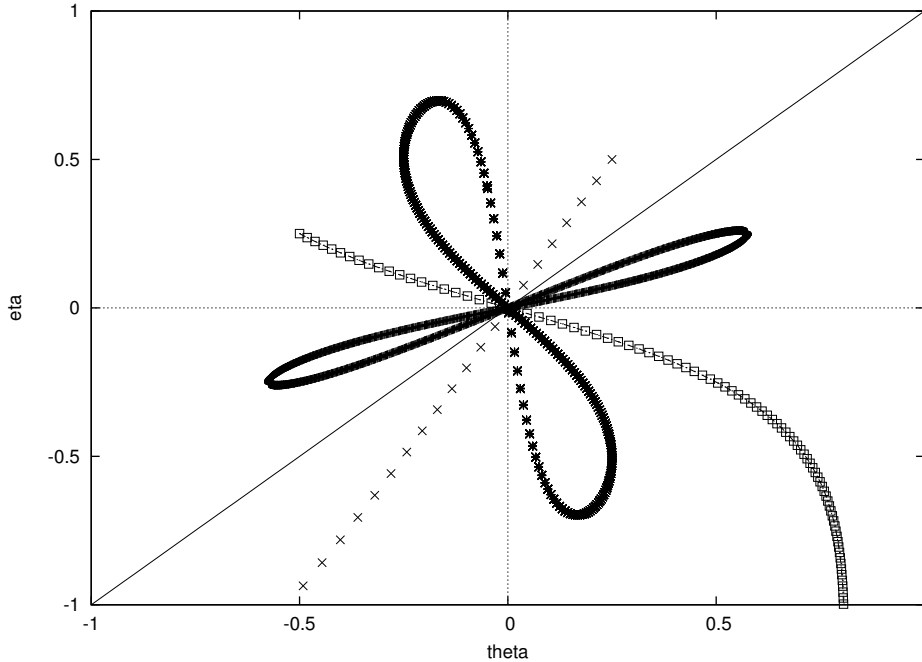
$$\sum_{j=1}^{2N} \{\phi_i, \phi_j\} \lambda_j = -\{\phi_i, \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle\}. \quad (7)$$

が EOM Eq.(5) に完全に一致することが判る。以上より、EOM Eq.(5) における B_{ij} の局所的非正則化 (特異点) は、拘束自由度の正準変数によるポアソン括弧行列 Eq.(6) の局所的非正則化 (非正規性) として解析できることになる。

計算例：今、実 TDVP パラメータ $\{\theta(t), \eta(t)\}$ と実の規格直交基底 $\{\chi_1, \chi_2\}$ で展開され、陽に規格化された TDVP 試行波動関数を $\Psi = (\theta^2 + \eta^2)^{-\frac{1}{2}} (\eta e^{i\theta} \chi_1 + \theta e^{i\eta} \chi_2)$ とすると、

$$B_{\theta\eta}^{-1} = \{\phi_\theta, \phi_\eta\}^{-1} = \theta \times \left[\frac{1}{2} \frac{[1 + (\frac{\eta}{\theta})^2]^2}{(\frac{\eta}{\theta}) [1 - (\frac{\eta}{\theta})]} \right].$$

トラジェクトリ：



$\eta = \theta$, $\eta = 0$, $\theta = 0$ 以外の方向から原点へ漸近する場合は、連続的なトラジェクトリが得られている。一方、 $(\theta_0, \eta_0) = (0.25, 0.5)$ から始まるトラジェクトリは、やがて特異点領域 $\eta = \theta$ に漸近して発散して行く。[Hamiltonian parameters: $\langle \chi_1 | \hat{H} | \chi_1 \rangle - \langle \chi_2 | \hat{H} | \chi_2 \rangle = -2.0$, $\langle \chi_1 | \hat{H} | \chi_2 \rangle = 1.0$. Initial conditions: $(\theta_0, \eta_0) = (\pm 0.5, \pm 0.25)$, および $(\theta_0, \eta_0) = (\pm 0.25, \pm 0.5)$.]

TiH 分子の高精度計算による電子状態と分光定数

(NEC¹、産総研²、お茶大³) ○友成六美¹、長嶋雲兵²、平野恒夫³

〈序〉

私達は 3d 遷移金属原子を含む小分子の電子状態に対して、高度に電子相関を取り入れた計算を行う事によりその分光定数の研究を行っており、特にハイドライド(M-H)分子に注力して、これまでに CoH、MnH、CrH 分子の計算結果を発表してきた^{a),b)}。今回は TiH 分子の計算の中途結果を報告する。TiH 分子は実験から、基底状態も第一励起状態も⁴Φ⁺状態であることが知られており、両状態間の遷移(A⁴Φ - X⁴Φ)が観測されている^{c,d)}。また B⁴Γ励起状態についても、古くから観測されている^{e)}。しかし、これまでの理論計算では、これらの状態の分光定数が得られておらず、高精度な再計算が必要である。

〈計算方法〉

基底関数は Clementi-Roetti の STF (Slater-type functions) を基に、diffuse 関数や分極関数を加えて作成した。Ti 原子の基底関数の exponent には⁵F (3d^β4s¹) 状態用の exponent を採用し、最終的に(10s8p6d3f1g) set とした。H 原子には CoH^{a)} や MnH^{b)} の計算と同じ (5s 3p1d) set を用いた。プログラムは Alchemy II を用い、全ての計算は C_{∞v} 対称性の下で行った。CASSCF、及び State-Averaged (SA)-CASSCF 計算を各状態に対して独立に行い、CI 計算用の軌道を用意するとともに、CI 計算の参照関数を選んだ。アクティブ空間にはバレンス(Ti の 3p, 3d, 4s, 4p 軌道、H の 1s 軌道由来)の 13 軌道を選び、そこに 11 電子を割り振る CASSCF 計算を、A⁴Φ励起状態に対しては、これまでの経験から目的とする状態に重みを置いた State-Averaged (SA)-CASSCF 計算を行った。尚、プログラムの制約のため、3s 電子をバレンスに取り入れなかった点が、これまでの CoH、MnH、CrH 分子の計算とは異なる。

尚、A⁴Φ励起状態では、最低解と目的の第二解のみの2状態の SA-CASSCF 計算は収束せず、MnH での計算^{b)} を参考に様々なテスト計算から、第三解まで取り入れ各解の重みを 10%:80%:10%とした SA-CASSCF 計算を行う事により収束が得られた。⁴Γ励起状態では、CASSCF 計算の結果からは1電子配置で記述できる状態に見えるにも関わらず、第二解を 10%ほど混ぜた 90%:10%の SA-CASSCF 計算を行う事により、CASSCF の収束が得られた。

得られた軌道を用いて、バレンス内の電子相関を取り入れる MR(multi-reference) SDCI + Q (Davidson 補正)計算を行い、各状態のポテンシャル曲線(PEC)を求め、そこから分光定数を計算した。

〈結果と考察〉

表には、 $X^4\Phi$ 基底状態と $A^4\Phi$ 励起状態の、各状態に対する最も良い計算で得られた分光定数を、代表的な実験値と Bauchlicher らの最新の計算値^{d)}と共に与えた。

State	$r_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	励起 energy / cm^{-1}
$^4\Phi$ 基底状態			
15-ref CI+Q	1.779	1599	0
Exp. ^{d)}	1.779	1385.3	0
Calc. ^{d)}	1.788	1548.9	0
$^4\Phi$ 励起状態			
17-ref CI+Q	1.877	1389	10191
Exp. ^{d)}	1.867	---	10595
Calc. ^{d)}	1.888	1342.6	11237

実験による $X^4\Phi$ 基底状態の r_e は最新の値で 1.779 \AA であり、15 個の参照関数を用いた 15-ref MR-SDCI+Q 計算では平衡核間距離 $r_e = 1.779 \text{\AA}$ で、実験値と非常に良く一致している。なお、MOLPRO を用いて相対論的効果を見積もったところ、 r_e に及ぼす影響は小さく (0.0002 \AA 程度)、この r_e 値は確定的であると思われる。一方で、Ti-H の伸縮振動数 (ω_e) は本計算では 1599 cm^{-1} が得られたのに対し、実験値は 1385.3 cm^{-1} であり、200 cm^{-1} もの違いがある。Bauchlicher らの IC-MRCI(+Q) 計算でも私どもと同程度の 1548.9 cm^{-1} が得られており、また実験が古いため、詳細な再測定が期待される。

一方、 $A^4\Phi$ 励起状態では 17-ref MR-SDCI+Q 計算で得られた r_e 値 1.877 \AA は、過去の計算と比べると改良が見られるものの、実験値 1.867 \AA よりもまだ 0.01 \AA ほど長い。この状態を摂動するような他の状態が近傍にあるかどうか知られていない^{d)}が、相対論的計算が期待される。なお、これよりも少ない参照関数を用いた小さな CI 計算では、滑らかな PEC を得ることが出来ず、分光定数は求めている。得られた伸縮振動数は 13899 cm^{-1} であり、実験値とは比較できないが、基底状態の値よりも 200 cm^{-1} ほど小さく、この事は Bauchlicher らの計算との対応が良い。励起エネルギーは、実験値 10595 cm^{-1} に対して 10191 cm^{-1} が得られ良い一致が見られた。

$^4\Gamma$ 励起状態の計算結果と合わせて、 $X^4\Phi$ 状態や $A^4\Phi$ 励起状態のさらなる計算結果は詳しく報告する。

- a) M. Tomonari, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, and T. Hirano, *J. Chem. Phys.* **126**, 14430 (2007); b) M. Tomonari, U. Nagashima, and T. Hirano, *ibid* **130**, 154105 (2009)
c) N. Andersson, et al. *J. Chem. Phys.* **118**, 3543 (2003)
d) A. Burrows, M. Dulick, C. W. Bauchlicher Jr., P. F. Bernath,, R. S. Ram, C. M. Sharp, and J. M. Milson, *Astrophys.* **624**, 988 (2005)
e) T. C. Steimle, et al. *J. Chem. Phys.* **95**, 7179 (1991)

ストレステンソルによるリチウムクラスターの理論的研究

(京大院工) 駒沢 尚哉, 市川 和秀, 立花 明知

naoya.k@ax7.ecs.kyoto-u.ac.jp

本研究では、電子ストレステンソルをもとにした化学結合の理論 [1] を小さなりチウムクラスター (Li_n , $n = 2-8$) [2] について適用した。この解析法はこれまで典型元素のダイマー [3] や炭化水素 [4] などについて行われてきたが、今回リチウムクラスターについて行ったものである。

電子ストレステンソル密度 $\tau^{Skl}(\vec{r})$ は、 i 番目の自然軌道を $\psi_i(\vec{r})$ 、その占有数を ν_i としたとき

$$\tau^{Skl}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i \left[\psi_i(\vec{r}) \frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} - \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^l} + \frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} \psi_i(\vec{r}) - \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^l} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right], \quad (1)$$

と表わされる。ここで、 m は電子の質量で、 $\{k, l\} = \{1, 2, 3\}$ は空間座標の添字である。このテンソルの固有値を調べることによって、電子に働く応力の様子を知ることができ。例えば、水素分子の原子核間の中心付近ではストレステンソルの最大固有値が正(引張り応力に対応)で、その固有ベクトルは核間を結ぶ方向である。テンション密度 $\bar{\tau}^S(\vec{r})$ はストレステンソルの発散 $\sum_i \partial_i \tau^{Skl}(\vec{r})$ で与えられ、

$$\tau^{Sk}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i \left[\psi_i(\vec{r}) \frac{\partial \Delta \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} - \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \Delta \psi_i(\vec{r}) + \frac{\partial \Delta \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \psi_i(\vec{r}) - \Delta \psi_i(\vec{r}) \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right], \quad (2)$$

となる。この力が空間の各点で、原子核からのクーロン力および注目する電子以外の電子が及ぼすクーロン力と交換力を打ち消して定常状態を作っている。

各点で定義されるエネルギー密度 $\varepsilon_\tau^S(\vec{r})$ は、

$$\varepsilon_\tau^S(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \tau^{Skk}(\vec{r}). \quad (3)$$

のようにストレステンソルのトレースから計算される。実際、この量を全空間で積分すると、ビリアル定理によって $\int \varepsilon_\tau^S(\vec{r}) d\vec{r} = E$ となり、電子の全エネルギー E を求められる。このエネルギー密度を用いて結合次数を定義することが提案されているが [3]、どの場所でもってそれを計算するか、つまり結合を特徴付けるかについては、テンション密度がゼロになる点とする。すなわち、 $\tau^{Sk}(\vec{r}_L) = 0$ となる \vec{r}_L で、これを “Lagrange point” と呼ぶ。これを用いて、結合次数は

$$b_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\tau\text{AB}}^S(\vec{r}_L)}{\varepsilon_{\tau\text{HH}}^S(\vec{r}_L)}, \quad (4)$$

と定義される。AB は原子核 A-B 間を、HH は水素原子間を表しており、結合次数が同じ計算モデルや基底関数で計算された水素分子の値で規格化されたものであることを示している。Li_n, n = 2-8 について計算したものを図示した (図 1)。

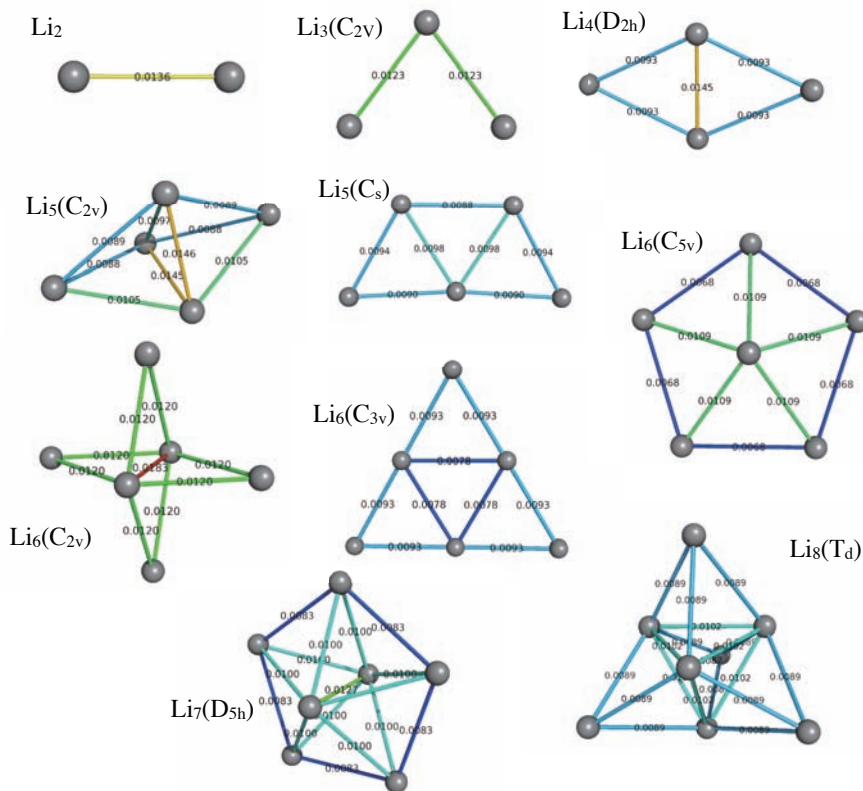


図 1: リチウムクラスター (Li_n, n = 2-8) の結合次数

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001); Int. J. Quant. Chem. **100**, 981 (2004); J. Mol. Model. **11** 301 (2005); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).
- [2] G. Gardet, F. Rogemond and H. Chermette, J. Chem. Phys. **105** 9933 (1996).
- [3] P. Szarek and A. Tachibana, J. Mol. Model, **13**, 651 (2007).
- [4] P. Szarek, Y. Sueda, and A. Tachibana, J. Chem. Phys. **129**, 094102 (2008).

2P099

大規模系への応用を想定した FC 因子の理論的評価方法の考察

(慶大院理工¹、分子研²) 山本 拓磨¹、森田 将人^{1,2}、藪下 聡¹

[序] 我々はこれまで、分子系における励起エネルギー移動(EET)速度を理論的に評価する方法を検討し、さらに光合成アンテナ系など具体的な系への応用に取り組んできた。EET 速度を与えるためには、電子ハミルトニアン of 行列要素に加え、Franck-Condon(FC)因子についても具体的に評価しなければならない。比較的小さな系であれば、FC 因子は容易に評価できるものの、非常に大きな系の FC 因子を評価することは困難である。そこで本研究では、大規模系の FC 因子の理論的評価方法を確立することを目的としている。

[理論] 本研究では、FC 因子の評価方法として以下の(2),(3)式を採用している¹。ただし以降

$$n \equiv \sum_{i=1}^{3N-6} (n_i^g + n_i^e) \quad (1)$$

で定義される n を FC 因子の次数とよぶことにする。

$$\text{FC}_{\{n_1^g, n_2^g, \dots, n_{3N-6}^g\}_g - \{n_1^e, n_2^e, \dots, n_{3N-6}^e\}_e} = \text{FC}_{\{0,0, \dots, 0\}_g - \{0,0, \dots, 0\}_e} \times P_{\{n_1^g, n_2^g, \dots, n_{3N-6}^g\}_g - \{n_1^e, n_2^e, \dots, n_{3N-6}^e\}_e} \quad (2)$$

$$\text{FC}_{\{0,0, \dots, 0\}_g - \{0,0, \dots, 0\}_e} \equiv \prod_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\omega_i^g \omega_i^e}{(\omega_i/2)^2} \right)^{\frac{1}{4}} \times \exp \left[-\frac{1}{2\hbar} \mathbf{D}^T (\boldsymbol{\omega}^g - \boldsymbol{\omega}^g \mathbf{S} \frac{1}{\mathbf{S}^T \boldsymbol{\omega}^g \mathbf{S} + \boldsymbol{\omega}^e} \mathbf{S}^T \boldsymbol{\omega}^g) \mathbf{D} \right] \quad (3)$$

(3)式は電子基底状態、励起状態の全ての振動モードが基底状態にある ($n=0$) 場合の FC 因子であり、 ω^s は電子状態 s に対応する振動エネルギー、 ω_i は行列 $\mathbf{S}^T \boldsymbol{\omega}^g \mathbf{S} + \boldsymbol{\omega}^e$ の固有値である。また、 \mathbf{S}, \mathbf{D} は電子基底状態、励起状態の基準座標 \mathbf{q}^s のズレを表現するもので

$$\mathbf{q}^s = \mathbf{S} \mathbf{q}^e + \mathbf{D} \quad (4)$$

の関係が成り立つとしている。 \mathbf{S} は基準座標間の回転的ズレを表現する行列で Duschinsky 行列²とよばれており、 \mathbf{D} は基準座標間の並進的ズレを表現するベクトルである。(2)式は、一般的な FC 因子 ($n \neq 0$) が、 $n=0$ における FC 因子の定数倍として表現されることを示しており、 p は \mathbf{S}, \mathbf{D} などを含む漸化式の形式で与えられる。

小さな系の場合、(2),(3)式を直接用いて FC 因子を計算することが可能であるが、大規模系となると計算コストが非常に大きくなるためその方法による評価は困難となる。本発表では、そういった大規模系における FC 因子の評価方法について考察した。

[N 量体系への応用・考察] 2個の分子から構成される系について考える。この2量体系の力の定数行列は

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \mathbf{f}_{11} & \mathbf{f}_{21}^T \\ \mathbf{f}_{21} & \mathbf{f}_{22} \end{bmatrix} \quad (5)$$

のように表現することができる。ここで、対角ブロック \mathbf{f}_{ii} それぞれについて固有値解析を行い、 $\mathbf{v}_i^T \mathbf{f}_{ii} \mathbf{v}_i = \omega'_i$ を満たすような固有値 ω'_i 、固有ベクトル \mathbf{v}_i を求めることができれば

$$\mathbf{V} \equiv \begin{bmatrix} \mathbf{v}_1 & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{v}_2 \end{bmatrix} \quad (6)$$

という行列を定義することによって、それぞれの分子の基準座標で展開された力の定数行列を得ることができる。

$$\mathbf{F}' \equiv \mathbf{V}^T \mathbf{F} \mathbf{V} = \begin{bmatrix} \omega'_1 & (\mathbf{v}_2^T \mathbf{f}_{21} \mathbf{v}_1)^T \\ \mathbf{v}_2^T \mathbf{f}_{21} \mathbf{v}_1 & \omega'_2 \end{bmatrix} \quad (7)$$

この行列について固有値解析を行い、固有ベクトル \mathbf{U} を得ることができれば、全系の Duschinsky 行列 \mathbf{S} 、及び並進的ズレ \mathbf{D} は、単量体の Duschinsky 行列 \mathbf{s}_i 、及び並進的ズレ \mathbf{d}_i を用いて

$$\mathbf{S} = (\mathbf{U}^s)^T \begin{bmatrix} \mathbf{s}_1 & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{s}_2 \end{bmatrix} \mathbf{U}^e \quad \mathbf{D} = (\mathbf{U}^s)^T \begin{bmatrix} \mathbf{d}_1 \\ \mathbf{d}_2 \end{bmatrix} \quad (8)$$

のように表すことができる。ここで、 \mathbf{U}^s は電子状態 s に対応する力の定数行列(7)式の固有ベクトルを表す。仮に、2つの分子間に相互作用が無く、(7)式の非対角ブロック成分が零行列となる場合は $\mathbf{U}^s = \mathbf{I}$ であり、このような極端な例での(3)式の E は

$$E = \prod_{i=1}^2 \exp\left[-\frac{1}{2\hbar} \mathbf{d}_i^T (\omega_i^g - \omega_i^e \mathbf{s}_i \frac{1}{\mathbf{s}_i^T \omega_i^g \mathbf{s}_i + \omega_i^e} \mathbf{s}_i^T \omega_i^g) \mathbf{d}_i\right] \quad (9)$$

となり、単量体の FC 因子の積で評価できる。よって、分子間相互作用が小さい場合は、(9)式によって大雑把に FC 因子を評価することができる。ところが、本研究で取り扱っている分子について(3)式を直接評価すると、単量体の場合は 0.52431、2量体の場合は 0.62541 となり、明らかに $(0.52431)^2 = 0.62541$ である。この理由は、(4)式で定義される並進的ズレ \mathbf{D} の振る舞いが、単量体のものと2量体のもので大きく異なるためであり、(8)式で与えられる \mathbf{D} を構築する際に $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2$ として単量体の情報をそのまま用いることができず、Duschinsky 行列 \mathbf{S} の構築についても同様である。よって、 N 量体における \mathbf{S}, \mathbf{D} の情報を得るためには、 N 量体に埋め込まれた単量体の情報 $\mathbf{s}_i, \mathbf{d}_i$ の評価方法を確立しなければならない。

低振動数領域の情報は FC 因子に対して比較的大きな影響を与える。本研究で取り扱っている擬 BChla 分子は 42 原子で構成され、振動の自由度は 120 である。2量体では、単量体の並進・回転の自由度 6×2 から 6 つの低振動数領域の振動モードが現れるが、これらの振動モードの情報を取り除いて(3)式を評価すると 0.64364 となり、246 全ての振動自由度を考慮した 0.62541 と比較すると 3%程度のズレが生じてしまう。これは、分子の並進・回転運動と振動運動が完全に分離できないためであり、力の定数行列の固有ベクトルや、Duschinsky 行列の情報からも明らかである。一方、主に水素原子の振動が関与する高振動数領域の情報は FC 因子に対してそれほど大きな影響を与えない。2量体に含まれる水素原子は全部で 28 個存在し、水素原子が関与する振動モードは全部で 28 存在するが、その情報を取り除いて(3)式を評価すると 0.62568 となり、0.04%程度のズレしか生じない。詳細は発表当日に報告する予定である。

[参考文献]

- [1] R. Islampour, M. Dehestani and S. H. Lin, *J. Mol. Spectrosc.*, **1999**, *194*, 179
- [2] F. Duschinsky, *Acta Physicochim. URSS*, **1937**, *7*, 551

局所射影分子軌道法による分散項計算 局所射影分子軌道法を用いた 2 電子励起摂動計算(2)

(豊田理化学研究所) ○岩田末廣

分子間相互作用エネルギーは、相互作用している二つ(以上)の構成分子(例えば、分子 A と B)の全エネルギーの和と、合成系 AB の全エネルギーの差であるので、量子化学計算(密度汎関数法を含む)では、両者の系で「釣り合い」のとれた近似法を採用する必要がある。不釣り合いには、① 1 電子基底関数の不完全性に起因する不釣り合い(Orbital Basis Inconsistency, OBI)と、② 多電子関数(電子配置)基底の不釣り合い(Configuration Basis Inconsistency, CBI)がある¹⁾。この二つの原因を峻別しておくことが、近似の不釣り合いを取り除く近似法の開発には重要である。Basis Set Superposition Error (BSSE)は本来 OBI と CBI に由来している。BSSE を取り除く意図で採用される Counterpoise(釣り合いをとる、CP)手順は、CP 手順の各段階が変分的な Hartree-Fock 法では少なくとも 2 量体については一義的かつ正しい補正を与え、基底関数系(aug-cc-pvXz; X=D, T, Q, 5、以後 apvXz と省略)で早い収束を示すことがよく知られている。一方電子相関を考慮する多電子波動関数では、CBI のために CP が必ずしも正しい補正を与える保証はない。本研究では、まず、MP2 や CCSD(T) では、CP 手順が不適切な誤差修正法であることを示し、ついで、これまで研究してきた局所射影分子軌道(Locally Projected (LP) MO)に基づいた摂動法によって OBI と CBI も克服した分散エネルギー項の計算を報告する。

図 1 と図 2 は、 Ne_2 (CCSD(T)法)と $(\text{H}_2\text{O})_2$ (MP2法)の相互作用ポテンシャル曲線である。cp の印は CP 手順を施し、un 印は CP をしていない生のエネルギーを使って計算している。[QT]_{extrp} は apvqz と apvtz の 2 点を使い外挿(いわゆる CBS 極限)した結果である。共に、CP「補正」をしない曲線の収束は早く、CP 手順による修正項は大きい。特に、apvdz 基底では、CP による「補正項」は大きく、このことは”overcorrection”としてよく知られている。 Ne_2 の極小点は 3.12Å, -0.35kJ mol⁻¹として知られている。MP2 や CCSD(T)に CP 手順が不適切な補正方法である理由は、多電子関数(電子配置)基底の不釣り合い(CBI)を取り除く手順とはなっていないからである。もちろん、何も

図 1 Ne_2 の CCSD(T)相互作用ポテンシャル曲線の基底関数依存と CP「補正」

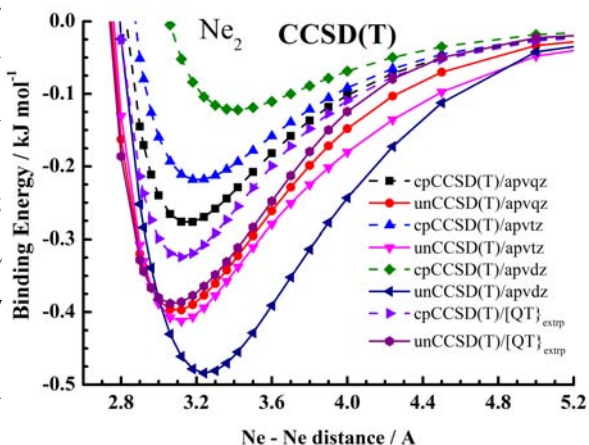
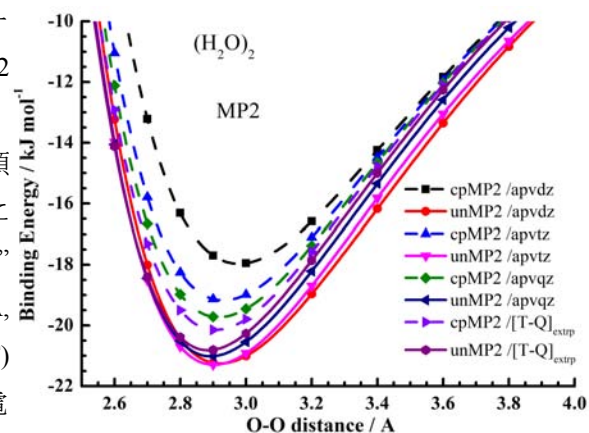


図 2 $(\text{H}_2\text{O})_2$ の MP2 相互作用ポテンシャル曲線の基底関数依存と CP「補正」



補正を加えない場合に、有限の1電子基底ではCBIが残っていることも明らかである。そこで広く使われている方法が、Complete Basis Set(CBS)極限をとる方法である。図1, 2では、CP補正の有無によって極限值はかなり異なる結果になっている。

これまでの研究によって²⁾、局所射影分子軌道(LP MO)を被占軌道と同時に励起軌道にも活用し、augmented関数を用い、3次の1電子励起摂動計算(LP MO 3rdSPT)により、BSSEを事実上含まないHartree-Fock近似の結合エネルギーを高速に得ることを示してきた。しかし、この計算には電子相関項を取り入れていないので、分散エネルギーの計算が出来ない。LP MOでは、励起軌道も局所的に定義されているので、電子相関に寄与する2電子励起を、各構成分子内の対相関を表す2電子励起、分散項に寄与する各分子内の1電子励起の積で表せる2電子励起、電荷移動を伴う2電子励起などに分類できる。この報告では、まず、分子内の電子相関が分子間相互作用によって変化しないと仮定して、分散項のみを考慮する計算を行った。図3, 4, 5は、Ar₂, H₂O 2量体、HF₂ 2量体の結果である。[QTP+TD]_{extp}は、3rdSPTに対してはapvqz, apvtz, apvdzの3点外挿、分散項(Disp)にはapvtz, apvdzの2点外挿をしていることを意味している。図3にはKochらの精密な計算とその論文に引用されている実験から見積もられた曲線(aziz)も示している。Arでは分散項が引力のほとんどを占めているので、分散項だけを拾い出して計算して、かなり精度高い結果を得ることが出来る。同様な結果は、Ne₂についても得られている。図4, 5では、CP補正をしていないMP2, CCSD(T)の外挿結果と比較している。強い水素結合系であるこれらの系では、分子内電子相関も結合距離に依存すると予想されるが、図の結果は、3rdSPT(Hartree-Fock法に対応)+分散項によってかなりよい近似曲線が描けることを示している。しかし、詳細に見ると、極小結合距離付近より短い距離で、過大評価をしている。この領域では、電荷移動項が大きくなっていることがLP MO 3rdSPT計算において明らかになっているので、分子内電子相関の変化を無視する近似が正しくなくなっていることを意味している。適切な近似計算の開発が必要である。

1) Liu, B; McLean, A.D. J.Chem.Phys. 91 (1989) 2348, 2)

Iwata, S, J. Phys. Chem. A (2010) DOI: 10.1021

/jp101483t, 3) Fernandez, B; Koch, H J.Chem. Phys.

109(1998)10255

図3 Ar₂のポテンシャル曲線。分散項のみの計算とKochらの結果³⁾の比較

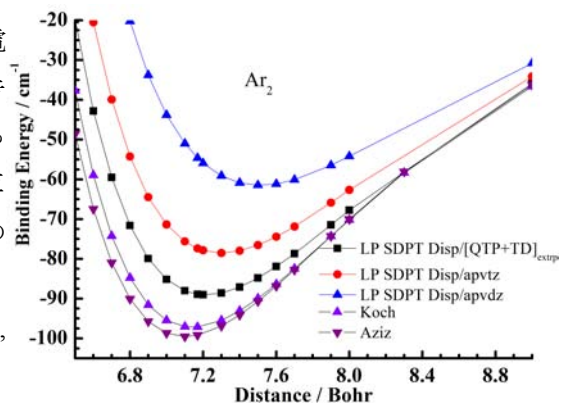


図4 (H₂O)₂の相互作用ポテンシャル曲線。

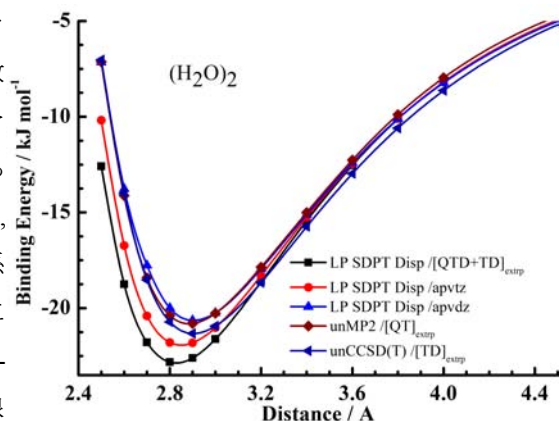


図5 (HF)₂の相互作用ポテンシャル曲線。

